

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

***ESTRATEGIAS PARA LA REVALORIZACIÓN DE
BIOPOLÍMEROS EN EL DESARROLLO DE
COPOLÍMEROS DE ELEVADO RENDIMIENTO***

Estudiante	<i>Pajares García, Erika</i>
Director UPV/EHU	<i>Aguirrezabal Tellería, Iker</i>
Directora BCMaterials	<i>Rial Tubio, Carmen</i>
Departamento	<i>Ingeniería Química y del Medio Ambiente</i>
Curso académico	<i>2021-2022</i>

Bilbao, 26, junio, 2022

RESUMEN

En una sociedad cada vez más concienciada con el medioambiente, surge la necesidad de reducir el consumo e impacto ambiental de los polímeros no renovables de alto rendimiento tan utilizados en la vida actual debido a su versatilidad y a sus propiedades superiores a otros materiales, entre ellas mecánicas y térmicas. En este contexto, en el presente Trabajo Fin de Máster se desarrollaron materiales compuestos por el elastómero termoplástico estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS) junto a la celulosa como agente de relleno renovable con la intención de mantener, e incluso mejorar, las propiedades más significativas para potenciales aplicaciones, tales como en la industria automotriz y en sensores. Se seleccionó la celulosa ya que posee un gran interés en el ámbito industrial al ser de origen natural y además disminuye considerablemente el coste de producción a pesar de que contribuye en general al deterioro de ciertas propiedades. Esto tiene como consecuencia la búsqueda de un equilibrio entre todas estas cualidades. Además, en las mezclas de polímeros es importante tener en cuenta su naturaleza química, que debe ser similar. Debido a que el SEBS es hidrofóbico y la celulosa hidrofílica, uno de los dos materiales debe ser modificado. Por lo tanto, se estudiaron dos tipos de modificaciones: derivados de la celulosa con grupos apolares para ser semejantes al SEBS apolar y SEBS funcionalizado con anhídrido maleico (SEBS-g-MA) para incrementar su polaridad.

Una vez seleccionados los materiales más adecuados, se prepararon una serie de films a base de SEBS y SEBS-g-MA donde se incorporaron las diferentes celulosas con distintas concentraciones, y se llevó a cabo un estudio de las propiedades morfológicas, estructurales, mecánicas, térmicas y eléctricas, mediante diversas técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), ensayo de tracción, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Termogravimetría (TGA) y medidas dieléctricas. Esto permitió identificar qué precursores de celulosa y contenidos en carga son los más adecuados e interesantes desde el punto de vista de la aplicabilidad del SEBS. En la caracterización morfológica se observó la inmiscibilidad de los materiales, así como la existencia de huecos entre el relleno y la matriz, volviéndose más notables con el incremento del contenido del agente de relleno. Esto causó una disminución en las propiedades mecánicas de los films de las mezclas en comparación con el filme del copolímero puro debido a la menor transferencia de tensión, aunque en función de los materiales la pérdida de estas propiedades es de diferente grado. En relación a las propiedades térmicas, la inmiscibilidad quedó reflejada con la aparición de cada temperatura característica sin apenas modificación. La estabilidad térmica también disminuyó debido a la introducción del biopolímero con menor resistencia a la degradación. No obstante, el agente de relleno causó un efecto positivo en las propiedades eléctricas de manera que la conductividad se incrementó. En el caso de la mezcla SEBS y etilcelulosa (EC), dado que la disminución de la elongación a rotura y del módulo de Young en comparación con el resto de films fue de menor importancia mientras que las propiedades eléctricas fueron mejoradas, se concluyó que estas mezclas eran las más prometedoras.

Finalmente, con la idea de conseguir un material sostenible con propiedades similares a la EC comercial, se trató de extraer celulosa a partir de residuos agrícolas como es el chopo y funcionalizarla mediante la adición de bromoetano. La extracción y funcionalización se siguieron mediante las técnicas TGA y FTIR con la función de confirmar la obtención del producto deseado. Mediante estas se estableció que se debe tener en cuenta que parámetros como la concentración de hidróxido de sodio

y la temperatura no solo ayudan al método sino también degradan la celulosa, por lo que es necesario tratar con diferentes parámetros hasta la obtención del producto con un rendimiento viable.

Palabras clave: impacto ambiental, SEBS, celulosa, biomasa, mezcla, funcionalización.

LABURPENA

Ingurumenaz gero eta kontzientziatuago dagoen gizarte honetan, errendimendu handiko polimero ez-berriztagarrien kontsumoa eta ingurumen-inpaktua murrizteko beharra dago. Izan ere, gaur egungo bizitzan hain erabiliak diren polimero ez-berriztagarri hauek, aldakortasun handia dute eta beste materialen aldean propietate hobeak dituzte, hala nola mekanikoak eta termikoak. Testuinguru honetan, Master Lan honetan, elastomero termoplastiko-estireno-b-(etileno-ko-butileno)-b-estirenoaz (SEBS) jatorri naturaleko betegarri batekin osatutako materialak garatu ziren. Zelulosa hautatu zen betegarri bezala. Izan ere, zelulosak interes handia du industria-eremuan, jatorri naturalekoa baita, eta, gainera, ekoizpen-kostua murrizten du eta. Nahiz eta horrela izan, osagarri honek, interes handiko propietate batzuk murriztu ditzake. Horren ondorioz, ezaugarri horien guztien arteko oreka bilatzen da. Gainera, polimeroen propietateak kontuan hartu behar izan ziren, antzekoak izan behar dira eta nahasketak egiteko orduan. Testuinguru horretan, SEBS hidrofobikoa eta zelulosa hidrofilikoa direnez, bi materialetako bat aldatu egin behar izan zen. Beraz, bi aldaketa mota aztertu ziren: zelulosaren deribatuak apolar taldeekin SEBS apolarra eta SEBS anhidrido maleikoarekin (SEBS-g-MA) funtzionalizatu antzekoak izateko, polaritatea handitzeko.

Material egokienak hautatu ondoren, SEBS eta SEBS-g-MA oinarri hartuta hainbat film prestatu ziren. Horietan, zelulosa desberdinak nahastu ziren, kontzentrazio desberdinekin. Propietate morfologiko, mekaniko, termiko eta elektriko azterketa egin zen, ondorengo teknikak erabiliz: Mikroskopia Elektronikoa (SEM), Fourier Transformatu Infragorrien Espektroskopia (FTIR), trakzio-probak, Eskanetze Kalorimetria Diferentziala (DSC), Termogravimetria (TGA) eta neurketa dielektrikoak. Horri esker, SEBSaren aplikagarritasunaren ikuspegitik, zelulosa aitzindari propietateak eta karga edukiak kontuan hartuta, interesgarrienak identifikatu ahal izan ziren. Karakterizazio morfologikoetan materialen immisibilitatea ikusi zen eta betelanaren eta matrizearen artako hutsuneak ere. Hustune hauek nabarmenagoak bihurtzen ziren osagarrien edukiak gehienenduz. Horrek nahasketen filmen propietate mekanikoak murriztea eragin zuen; kopolimero puruaren filmarekin alderatuta, tentsio-transferentzia txikiagoa zen. Propietate termikoei dagokienez, immisibilitatea konponente bakoitzaren tenperatura bereizgarrien agerpenarekin islatu zen, ia aldaketarik gabe. Egonkortasun termikoak ere murriztu egin zen, degradazioarekiko erresistentzia txikiago zuen biopolimeroa sartu zelako. Hala ere, betegarri agenteak eragin positiboa izan zuen propietate elektrikoetan eroankortasuna areagotu egin zuelako. SEBS eta etilzelulosa (EC) sistemaren kasuan, haustura-elongazioaren eta Youngen moduluaren murrizketa aurkeztu zuen gainerako filmekin alderatuta nahiz eta garrantzi gutxiagokoa izan. Propietate elektrikoak hobetu egin zirenez, nahaste horiek etorkizun handienekoak zirela ondorioztatu zen.

Azkenik, EC komertzialaren antzeko propietateak dituen material jasangarri bat lortzeko asmoz, nekazaritzako hondakinetatik (makala, esaterako) zelulosa ateratzen saiatu zen, bromoetanoa erabiliz funtzionalizatu ahal izateko. Erauzketa eta funtzionalizazioa TGA eta FTIR tekniken bidez egin zen, nahi zen produktua lortu zela baieztatzeko. Horien bidez zenbait parametro kontuan hartu behar zirela

baieztatu zen. Sodio hidroxidoaren kontzentrazioa eta temperatura nahiz eta prozesua lagundu, zelulosaren degradazioa eragin zuten. Hori kontuan hartuta, parametro desberdinekin egin beharko litzateke probak, produktua etekin bideragarriarekin lortu ahal izateko.

Gako-hitzak: ingurumen-inpaktua, SEBS, zelulosa, biomasa, nahasketa, funtzionalizazioa.

ABSTRACT

In an increasingly environmentally conscious society, there is a need to reduce the consumption and environmental impact of the non-renewable high-performance polymers used in today's life due to their versatility and better properties than other materials such as mechanical and thermal. In this context, in this Master's thesis materials composed of the thermoplastic elastomer called styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene (SEBS) and a renewable filler agent called cellulose were developed with the intention of maintaining, and even improving, its most significant properties for potential applications such as the automotive industry and sensors. Cellulose was selected because of its great interest in the industrial field caused by different reasons: it is a natural source and, also, considerably reduces the production cost despite the fact that it generally contributes to the deterioration of certain properties. This results in the search for a balance between all these qualities. In addition, in polymer blends it is important to consider their chemical nature, which must be similar. Because of their characteristics: SEBS is hydrophobic and cellulose hydrophilic, one of the two materials must be modified. Therefore, two types of modifications were studied: cellulose derivatives with apolar groups to be similar to apolar SEBS and the maleic anhydride grafted SEBS (SEBS-g-MA) to increase its polarity.

Once the most suitable materials were selected, a series of SEBS and SEBS-g-MA based films were prepared in which the different celluloses were incorporated with different concentrations, and a study of the morphological, structural, mechanical, thermal and electrical properties was carried out using various techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), tensile testing, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry analysis (TGA) and dielectric measurements. This made it possible to identify which cellulose precursors and charge contents are the most suitable and interesting from the SEBS applicability point of view. In the morphological characterisation, the immiscibility of the materials was observed, as well as the existence of voids between the filler and the matrix, becoming more noticeable with the increasing of the filler agent content. This caused a decrease in the mechanical properties of the blends films compared to the pure copolymer film due to the lower stress transfer, although, depending on the materials, these properties loss is of different degree. Regarding the thermal properties, the immiscibility was reflected by the occurrence of each characteristic temperature with almost no change. Thermal stability also decreased due to the introduction of the biopolymer with lower resistance to degradation. However, the filling agent caused a positive effect on the electrical properties so that the conductivity increased. In the case of SEBS and ethylcellulose blends, since the decrease in elongation at break and Young's modulus compared to the other films was minor, while the electrical properties were improved, these blends were concluded to be the most promising.

Finally, with the idea of obtaining a sustainable material with similar properties to commercial EC, the aim was to extract cellulose from agricultural waste such as poplar and functionalise it by adding bromoethane. The extraction and functionalisation was followed using TGA and FTIR techniques in order to confirm that the desired product was obtained. These techniques established that parameters

such as the concentration of sodium hydroxide and temperature not only help the method but also degrade the cellulose, so it is necessary to deal with different parameters until the product is obtained with a viable yield.

Keywords: environmental impact, SEBS, cellulose, biomass, blend, functionalisation.

ÍNDICE

RESUMEN	i
LABURPENA.....	ii
ABSTRACT.....	iii
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	viii
Lista de acrónimos	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contextualización de los polímeros.....	1
1.2. Motivación y objetivos del TFM	5
2. ESTADO DEL ARTE.....	6
2.1. Elastómeros termoplásticos.....	6
2.1.1. Propiedades y obtención del SBS	7
2.1.2. Definición, propiedades y obtención del SEBS	9
2.1.2.1. Usos del SEBS.....	10
2.2. Biomasa lignocelulósica.....	11
2.2.1. Celulosa	12
2.2.1.1. Derivados de la celulosa	13
2.3. Estudios previos sobre composites y mezclas de polímeros con SEBS	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1. Listado de compuestos usados.....	20
3.2. Preparación de los filmes	20
3.2.1. Determinación del disolvente más adecuado.....	20
3.2.2. Obtención de los films a partir de celulosas comerciales	21
3.3. Obtención de la celulosa a partir de biomasa	21
3.3.1. Extracción de celulosa	21
3.4.1.1. Procedimiento seguido	21
3.4.1.2. Procedimiento optimizado.....	22
3.3.2. Funcionalización de la celulosa extraída a etilcelulosa	23
3.4.1.3. Procedimiento seguido	23
3.4.1.4. Procedimiento optimizado.....	23
3.5. Técnicas instrumentales	24
3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
3.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier-Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	24
3.5.3. Propiedades mecánicas.....	24
3.5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	24
3.5.5. Termogravimetría (TGA)	25
3.5.6. Propiedades eléctricas	25

3.6.	Diagrama de Gantt	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1.	Filmes de las mezclas	27
4.1.1.	Caracterización morfológica	27
4.1.2.	Caracterización estructural	31
4.1.3.	Propiedades mecánicas	34
4.1.4.	Propiedades térmicas	36
4.1.4.1.	DSC	36
4.1.4.2.	TGA	40
4.1.5.	Propiedades eléctricas	44
4.2.	Procedimiento y caracterización de celulosa a partir de biomasa	47
4.2.1.	Extracción de celulosa	47
4.2.1.1.	Procedimiento seguido	47
4.2.1.2.	Procedimiento optimizado	49
4.2.2.	Funcionalización de la celulosa extraída a etilcelulosa	52
4.2.2.1.	Procedimiento seguido	52
5.	CONCLUSIONES	56
6.	BIBLIOGRAFÍA	58

Lista de figuras

Figura 1. Evolución de la población.	1
Figura 2. Tipos de polímeros y sus aplicaciones con el porcentaje de polímeros totales utilizados para cada una de ellas en Europa en 2020.	2
Figura 3. Clasificación de polímeros en función de su origen y biodegradabilidad y algunos ejemplos habituales.	3
Figura 4. Esquema de un elastómero termoplástico formado por dominios rígidos y flexibles.	6
Figura 5. Esquema de copolímero de bloque y copolímero de injerto.	7
Figura 6. Estructura química del SBS.	7
Figura 7. Estructura química del SEBS.	9
Figura 8. Ejemplo de hidrogenación para la eliminación del doble enlace presente en el butadieno y su conversión a etileno.	10
Figura 9. Estructura química del SEBS-g-MA.	11
Figura 10. Estructura de la biomasa lignocelulósica.	12
Figura 11. Interacciones intramoleculares (superior) e intermoleculares (inferior).	13
Figura 12. Estructura química de la etilcelulosa.	14
Figura 13. Estructura química del acetato de celulosa.	16
Figura 14. Estructura química de la celulosa microcristalina.	16
Figura 15. Diagrama de Gantt.	26
Figura 16. Imágenes SEM en mayor y menor aumento del SEBS y sus mezclas con EC y MCC en diferente composición.	29
Figura 17. Imágenes SEM en mayor y menor aumento del SEBS-g-MA y sus mezclas con EC y AC en diferente composición.	30
Figura 18. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS:EC.	31
Figura 19. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS:MCC.	32
Figura 20. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS-g-MA:EC.	32
Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS-g-MA:AC.	33
Figura 22. Propiedades mecánicas de los filmes de mezclas de SEBS con EC o MCC.	34
Figura 23. Propiedades mecánicas de los filmes de mezclas de SEBS-g-MA con EC o AC.	35
Figura 24. Curva DSC de los filmes de SEBS:EC.	37
Figura 25. Curva DSC de los filmes de SEBS:MCC.	38
Figura 26. Curva DSC de los filmes de SEBS-g-MA:EC.	39
Figura 27. Curva DSC de los filmes de SEBS-g-MA:AC.	39
Figura 28. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS:EC.	41
Figura 29. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS:MCC.	41
Figura 30. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS-g-MA:EC.	42
Figura 31. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS-g-MA:AC.	42
Figura 32. Evolución de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para los films de SEBS (izquierda) y de SEBS-g-MA (derecha).	45
Figura 33. Evolución de la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para los films de SEBS (izquierda) y de SEBS-g-MA (derecha).	45
Figura 34. Variación de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas de los filmes en función de la composición.	46
Figura 35. Conductividad eléctrica AC de los filmes en función de la composición.	47
Figura 36. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de celulosa a partir de la mazorca donde se compara la mazorca, la extracción con blanqueo con H ₂ O ₂ al 3,75 % y posterior extracción alcalina, la extracción alcalina y posterior blanqueo con H ₂ O ₂ al 3,75 % y la extracción con blanqueo al 8,00 % seguido de la extracción alcalina.	48

Figura 37. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de celulosa a partir del chopo donde se compara el chopo, la extracción con blanqueo con H ₂ O ₂ al 3,75 % y posterior extracción alcalina, la extracción alcalina y posterior blanqueo con H ₂ O ₂ al 3,75 % y la extracción con blanqueo al 8,00 % seguido de la extracción alcalina.	48
Figura 38. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se comparan el chopo, la extracción con blanqueo a 50 °C y posterior extracción alcalina al 10 %, la extracción alcalina al 10 % y posterior blanqueo a 60 °C y el blanqueo a 50 °C seguido de la extracción alcalina al 20 %. ..	49
Figura 39. Termogramas DTG de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se comparan la extracción con blanqueo con NaClO ₂ y posterior extracción alcalina, y la extracción alcalina seguida del blanqueo con NaClO ₂ . El de la izquierda es tras las dos etapas mientras que el de la derecha es después de la primera.	50
Figura 40. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se compara el chopo y MCC con la extracción con blanqueo con NaClO ₂ y posterior extracción alcalina a 50, 70 y 90 °C.	50
Figura 41. Espectro FTIR-ATR de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se compara MCC con la extracción con blanqueo con NaClO ₂ y posterior extracción alcalina a 50, 70 y 90 °C.	51
Figura 42. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la funcionalización a partir de la celulosa extraída donde se compara la celulosa extraída a 70 °C y la EC comercial con la funcionalización con volúmenes de disolución de NaOH diferentes.	52
Figura 43. Espectro FTIR-ATR de la funcionalización a partir de celulosa extraída a partir del chopo donde se compara la celulosa extraída a 70 °C, la EC comercial, y la funcionalización a partir de la celulosa extraída donde en la primera se añadió la mitad de volumen de NaOH que en la segunda.	53
Figura 44. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la funcionalización a partir de MCC donde se compara la MCC, la EC y la funcionalización NaOH + CH ₃ CH ₂ Br (2).	53
Figura 45. Espectros FTIR de la funcionalización a partir de MCC donde se compara la MCC, EC y la funcionalización NaOH + CH ₃ CH ₂ Br (2).	54
Figura 46. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los sólidos de NaOH + CH ₃ CH ₂ Br (3).	55

Lista de tablas

Tabla 1. Tipos de etil celulosa.	14
Tabla 2. Algunos resultados de las propiedades mecánicas de los estudios previos.	18
Tabla 3. Compatibilidad de copolímero TPE y celulosas.	27
Tabla 4. Asignación de las bandas características comunes y propias de los materiales en función de la estructura química: SEBS y SEBS-g-MA y EC, MCC y AC.	33
Tabla 5. Resultados de las propiedades mecánicas de las mezclas de SEBS y celulosa.	36
Tabla 6. Valores de los parámetros más característicos obtenidos a partir de las curvas DSC.	39
Tabla 7. Parámetros obtenidos a partir de las curvas TGA de los diferentes materiales.	43
Tabla 8. Relación de las áreas de dos bandas del espectro FTIR de la extracción con NaClO ₂ y posterior extracción alcalina a diferentes temperaturas (50, 70 y 90 °C).	51
Tabla 9. Relación de las áreas de algunas bandas del espectro FTIR de funcionalizaciones.	54

Lista de acrónimos

A	Área
AC	Acetato de celulosa Corriente alterna
AGU	Unidad de anhidroglucosa
as	Antisimétrica
ATR	Reflectancia total atenuada
B	Butadieno
C	Capacidad
CNF	Nanofibras de celulosa
CPME	Éter metílico de ciclopentilo
ΔH	Entalpía
δ	Deformación
d	Espesor
DS	Grado de sustitución
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ϵ	Constante dieléctrica
ϵ'	Parte real de la constante dieléctrica
ϵ''	Parte imaginaria de la constante dieléctrica
ϵ_0	Permitividad del espacio libre
E	Etileno
EC	Etilcelulosa
endo	Endotérmico
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HDPE	Polietileno de alta densidad
LD	Longitudinal
MA	Anhídrido maleico
MCC	Celulosa microcristalina
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
N/A	No disponible
NaClO ₂	Clorito de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
PA6	Nylon 6
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
σ	Conductividad eléctrica
σ'	Parte real de la conductividad eléctrica
S	Estireno
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno
SEBS-g-MA	Estireno-etileno-butileno-estireno funcionalizado con anhídrido maleico
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
si	Simétrica

S_N2	Sustitución nucleófila bimolecular
SO_2	Dióxido de azufre
$T_{10\%}$	Temperatura de degradación del 10 %
$T_{50\%}$	Temperatura de degradación del 50 %
$\tan \delta$	Tangente de pérdidas
TD	Transversal
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
T_m	Temperatura de fusión
$T_{máx}$	Temperatura máxima
TPE	Elastómeros termoplásticos
UV	Ultravioleta
ν	Vibración de tensión
$V_{máx}$	Velocidad máxima
ω	Frecuencia angular

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contextualización de los polímeros

La población mundial ha sufrido un amplio crecimiento a lo largo de los años a causa de la mejora de la calidad de vida y de los avances tecnológicos y sanitarios. Especialmente, este crecimiento es más notable en dos hechos históricos. El primero de ellos, la Revolución Neolítica, donde el número de población era de solo 4 millones, pero como consecuencia de la aparición de la agricultura y ganadería, el ser humano pasa de ser nómada a sedentario. El segundo, la Revolución Industrial. Es en este último momento histórico en el que se da la explosión demográfica, donde las grandes transformaciones económicas, sociales y tecnológicas debido al surgimiento de la industria han llegado hasta la actualidad, cuando hay unos 7700 millones de seres humanos. En la Figura 1 se muestra este avance demográfico. Sin embargo, este crecimiento exponencial está cada vez más cerca de su fin puesto que se prevé que a partir de 2100 se llegará al punto máximo con 11000 millones de personas y a partir de entonces dejará de haber dicho crecimiento. [1-3]

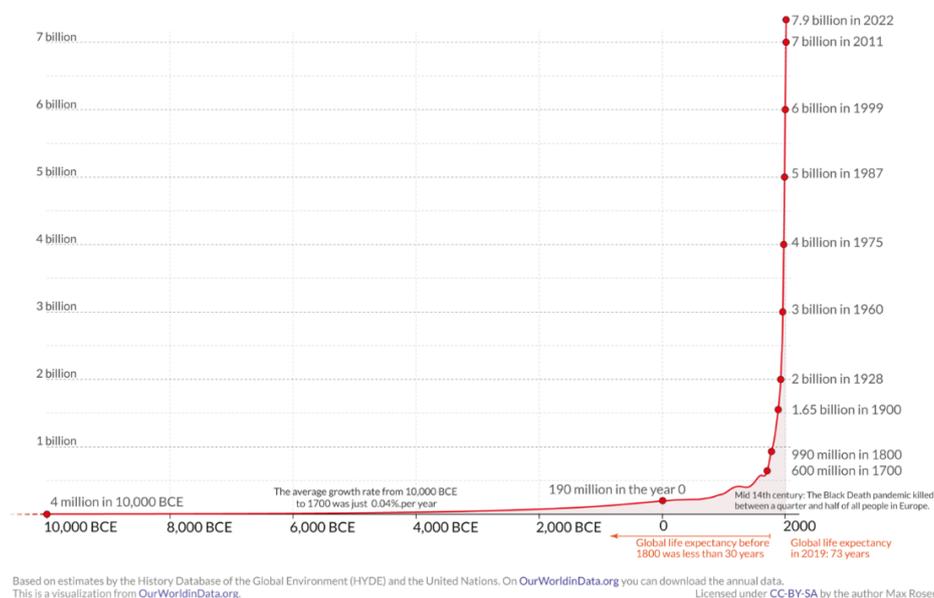


Figura 1. Evolución de la población. [4]

Por tanto, la elevada población presente hace que haya una sobreexplotación de recursos naturales, tanto de renovables (energía solar, eólica, biomasa, etc.) como de no renovables (carbón, petróleo, gas natural, etc.) lo que genera un déficit de estos.

Uno de los materiales que más ha aumentado en los últimos siglos su uso, producción y demanda son los polímeros sintéticos (polímeros de origen petroquímico). Tras la Segunda Guerra Mundial, gracias a las características de los polímeros tales como ser fácilmente moldeables y de bajo coste de producción en comparación con otros materiales, la industria polimérica comenzó a ganar importancia. En la actualidad existe una gran variedad de tipos de polímeros con múltiples aplicaciones en diferentes sectores. Algunos de ellos son el empaquetado, construcción, industria automotriz, eléctrica y electrónica, entre otros (Figura 2). [5]



Figura 2. Tipos de polímeros y sus aplicaciones con el porcentaje de polímeros totales utilizados para cada una de ellas en Europa en 2020. ^[6]

A causa de ello, la idea de economía lineal se quedó anticuada puesto que los recursos y materias primas no son ilimitados. Como consecuencia, la idea de “extraer, producir y desechar” es insostenible a la larga, cuando la cantidad de recursos naturales existentes no es capaz de cubrir toda la demanda, así como la gestión correcta de todos los residuos generados. Este sistema lineal implica la existencia de un principio y un final en cada producto. Además, sus dos principios fundamentales son el crecimiento económico permanente, que causa un deterioro medioambiental, y el incremento del consumo. ^[7]

De esta manera, cada vez hay una mayor concienciación por parte de la sociedad respecto al medioambiente. Este impacto social ha conllevado la creación del término “economía circular”, una alternativa al modelo de la economía lineal. Por ello, actualmente existe una transición a esta economía, en la que se trata de regenerar los recursos en el ciclo biológico (materiales biológicos y biodegradables que vuelven a la naturaleza tras ser empleados), o de recuperarlos y restaurarlos mediante el ciclo técnico (materiales que no pueden ser asimilados por la naturaleza, por lo que necesitan de un diseño específico para su posterior reutilización para evitar su derroche). Esto hace que los medios de producción, las cadenas de suministro, la cultura y los hábitos de consumo a nivel global tengan una transformación radical. Por ello, la economía circular conserva el valor añadido de los productos, materiales y recursos el máximo tiempo que sea posible, y mantiene los recursos después de que los productos lleguen a su final de vida para su reutilización, de manera que haya una reducción de los residuos generados.

En definitiva, es necesario que el uso de las energías renovables supere al de los combustibles fósiles. En relación a ello, la biomasa, un recurso renovable mencionado previamente, es una materia orgánica considerada un combustible neutral, es decir, el dióxido de carbono liberado durante la combustión es equivalente al absorbido por las plantas durante su crecimiento, por lo que no hay una emisión neta de gases de efecto invernadero. ^[8,9]

Por esa razón, la biomasa es una alternativa prometedora como fuente de energía renovable. Concretamente, la biomasa que proviene de las plantas, llamada lignocelulósica, tiene un especial

entre otras, que frenan las potenciales aplicaciones de todos estos polímeros tanto naturales como sintéticos. Por lo tanto, para una revalorización de estos es necesario seguir investigando. En el caso de este trabajo, fueron mezclados dos tipos de materiales distintos. Su mezcla estuvo constituida por el copolímero estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS) como matriz y por el biopolímero celulosa como relleno. El SEBS es de origen sintético que se obtiene a partir de la hidrogenación del copolímero estireno-butileno-estireno (SBS) y este a partir de la polimerización de los monómeros estireno y butadieno. Se trata de un elastómero termoplástico de elevado rendimiento ampliamente utilizado en diversos sectores como automoción, médico, aislamiento de cables, adhesivos, calzado y deportivo, por lo que presenta un gran interés. ^[13]

Tras la mezcla de ambos materiales, celulosa y SEBS, y para que fuera posible el estudio de sus propiedades tales como las morfológicas, mecánicas y eléctricas, se prepararon filmes mediante el método de *casting*. Para la compatibilización de los dos materiales, las naturalezas químicas deben ser similares, por lo que en las mezclas de SEBS y celulosa, uno de los dos componentes debe ser modificado. Por un lado, se encuentra la modificación de la celulosa como pueden ser los compuestos etilcelulosa o acetato de celulosa mientras que por otro lado se encuentra la modificación del SEBS mediante su funcionalización con anhídrido maleico (SEBS-g-MA).

1.2. Motivación y objetivos del TFM

Diferentes sistemas naturales están viéndose afectados por el consumo excesivo de combustibles fósiles lo que hace necesario el uso de fuentes de energía alternas eficientes y con menores emisiones contaminantes. Teniéndolo en cuenta, el objetivo del presente trabajo es la reducción del impacto ambiental de algunos copolímeros mediante la adición de otros polímeros de origen natural que actúen como relleno sin un deterioro en sus propiedades.

Concretamente, se trata de obtener materiales formados por polímeros de elevado rendimiento como el polímero termoplástico elastomérico estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno (SEBS) y por un biopolímero como la celulosa, atendiendo a sus propiedades y compatibilidad entre ambos mediante la polaridad de cada uno.

De este modo, se pretende conseguir diferentes films compuestos por SEBS o su derivado funcionalizado con anhídrido maleico (SEBS-g-MA), y por celulosas modificadas como la etilcelulosa, acetato de celulosa o celulosa microcristalina. Esta estrategia es en función de la naturaleza de la matriz y del relleno, es decir, según se traten de materiales hidrófilos o hidrófobos. Dependiendo de la interacción matriz/relleno, las propiedades pueden ser mejoradas o empeoradas en comparación con la matriz polimérica sin relleno. Como alternativa a los precursores de celulosa, se ha propuesto también la obtención de celulosa a partir de biomasa, con la idea de revalorizar los productos fabricados en el trabajo.

Para ello, se establecen una serie de objetivos específicos que se describen a continuación:

1. Caracterización de las materias primas empleadas en el desarrollo experimental: SEBS, SEBS-g-MA, etilcelulosa, acetato de celulosa y celulosa microcristalina.
2. Obtención de los filmes con las diferentes formulaciones de matriz polimérica SEBS o SEBS-g-MA y de relleno etilcelulosa, acetato de celulosa o celulosa microcristalina.
3. Caracterización de los filmes obtenidos: estructural, morfológica, térmica, mecánica y eléctrica.
4. Análisis del efecto de parámetros tales como: la polaridad de la matriz polimérica, el tipo de celulosa empleada, la composición química de la mezcla y la concentración, en diferentes propiedades físico-químicas de los films realizados.
5. Determinación de los precursores de celulosa comercial más prometedores para mantener o mejorar las propiedades funcionales de los TPEs.
6. Extracción de celulosa, optimización del proceso y funcionalización de la celulosa a partir de residuos agrícolas y forestales.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos (TPE, *thermoplastic elastomers*), también conocidos como cauchos termoplásticos, son materiales poliméricos multifuncionales. Fueron desarrollados para solucionar el inconveniente que presentan los elastómeros vulcanizados de un entrecruzamiento irreversible, lo que dificulta su separación y reciclaje. En cambio, gracias a las características termoplásticas de los TPE, son reciclables, y los residuos pueden ser reprocesados. ^[14]

De esta forma, son un tipo de copolímeros con características termoplásticas y elastoméricas, por lo que son materiales bifásicos. La estructura de un TPE queda representada esquemáticamente en la Figura 4. Constan de las siguientes fases: segmentos duros, cristalinos y sólidos a temperatura ambiente y segmentos blandos, amorfos y gomosos, que se corresponden al termoplástico y elastómero respectivamente. La primera fase concede la fuerza y estabilidad estructural, mientras que la segunda la elasticidad y flexibilidad. Además, su incompatibilidad termodinámica hace que tengan las características de cada fase de manera individual. Esto significa que debido a la parte termoplástica son fáciles de procesar, por ejemplo, pueden ser procesados mediante los métodos tradicionales de fabricación en fundido (moldeo por inyección y extrusión en estado fundido), mientras que debido a la parte elastomérica, normalmente termoestables, poseen las propiedades de los cauchos vulcanizados, es decir, son elásticos. ^[15]

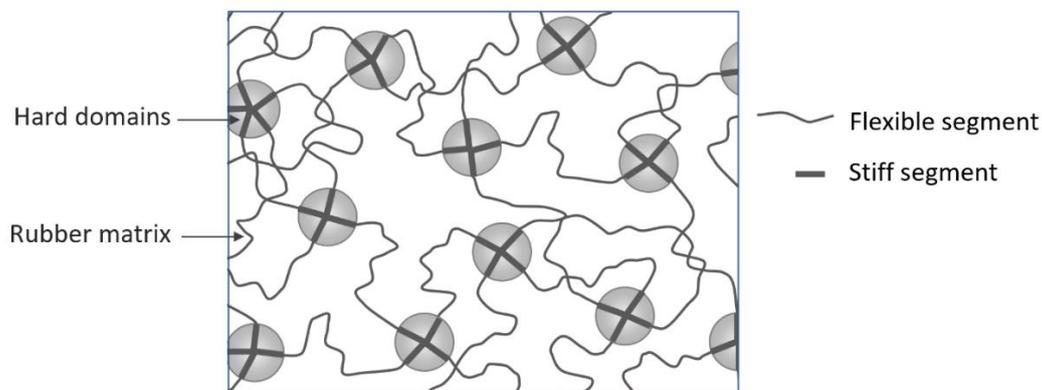


Figura 4. Esquema de un elastómero termoplástico formado por dominios rígidos y flexibles. ^[16]

Generalmente son copolímeros de bloque, aunque también pueden ser de injerto, por lo que, como consecuencia de la estructura adquirida, sus propiedades químicas y físicas pueden variar. La Figura 5 muestra una representación esquemática de los copolímeros de bloque y de injerto. Los copolímeros de bloque son en los que los monómeros se encuentran agrupados en función del tipo que son, por lo que pueden aparecer secuencias de cada uno alternadas, mientras que los copolímeros de injerto poseen una cadena lineal principal de un único monómero y adheridos a esta se encuentran cadenas ramificadas de otro monómero diferente. ^[14,17]

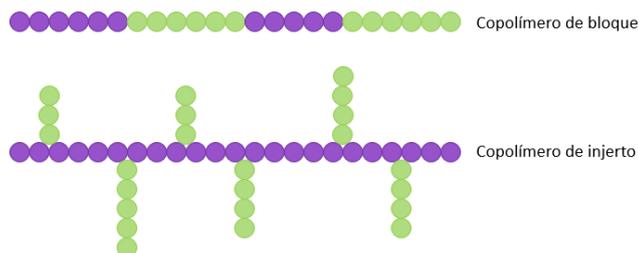


Figura 5. Esquema de copolímero de bloque y copolímero de injerto.

Además, las tres características que deben cumplir los elastómeros termoplásticos son la resiliencia, es decir, la capacidad de estirarse al aplicar una tensión y de regresar a su estado inicial una vez retirada, ser procesable en forma de colada a altas temperaturas y la ausencia de *creep* relevante. Los TPE también se caracterizan por la capacidad de poder ser reciclados, que se debe a que pueden ser moldeados, extruidos y reutilizados como los polímeros termoplásticos, a pesar de que los elastómeros no son capaces de ello. Esto es gracias a los enlaces reversibles que unen las cadenas poliméricas puesto que en vez de estar unidos covalentemente lo están mediante interacciones secundarias.

Por otra parte, la combinación de los dos tipos de propiedades además de la existencia de enlaces entrecruzados reversibles genera una amplia versatilidad. Los TPE están en un constante incremento de uso ya que la concienciación medioambiental se encuentra en un continuo aumento, así como la necesidad de procesados más sencillos y económicos, lo que implica la sustitución de los cauchos vulcanizados no reciclables por estos. ^[18,19]

Entre los diferentes elastómeros termoplásticos se encuentran los elastómeros termoplásticos estirénicos, derivados del poliestireno. Son copolímeros de bloque producidos por polimerización aniónica y cuya estructura es del tipo A-B-A, donde A es el poliestireno y B es el segmento elastomérico. Existen innumerables formulaciones, pero dos de los más empleados son el copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) y el copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

2.1.1. Propiedades y obtención del SBS

El copolímero tribloque SBS se preparó por primera vez en la década de los años 60 por polimerización aniónica con el objetivo de mejorar las propiedades del poliestireno, un polímero frágil. De esta forma, la incorporación del polibutadieno, un caucho, sirve para una mayor resistencia al impacto y una menor fragilidad. En la Figura 6 se muestra la estructura del SBS. ^[20-22]

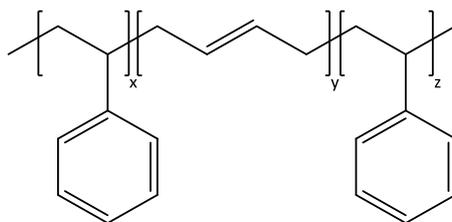


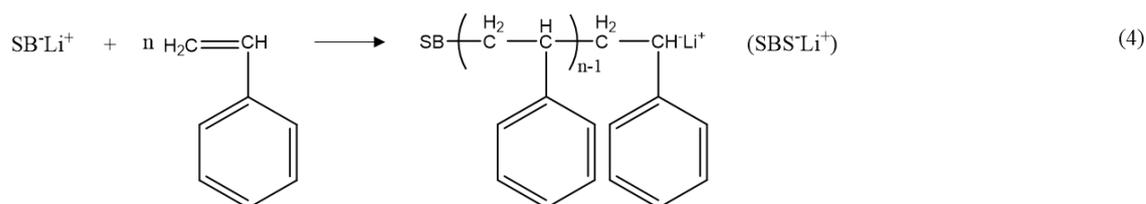
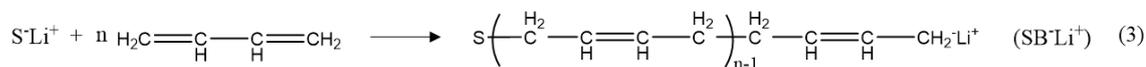
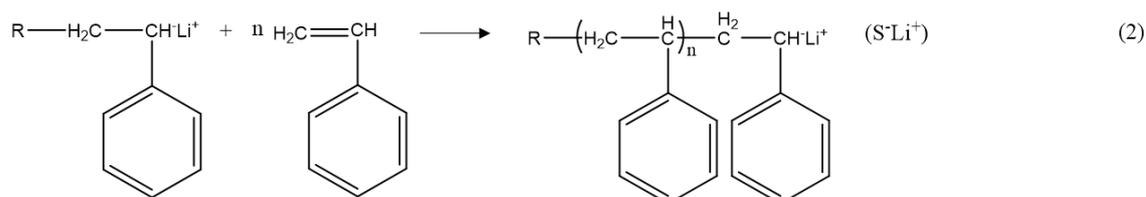
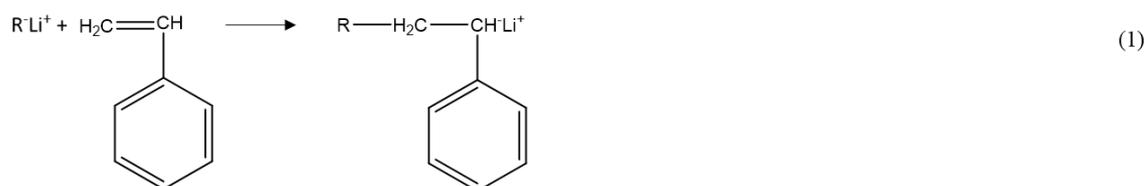
Figura 6. Estructura química del SBS.

El SBS se forma a partir de una polimerización aniónica, con los monómeros estireno y butadieno y un disolvente, normalmente, hidrocarburo inerte (ciclohexano o tolueno). No debe existir ninguna impureza como por ejemplo oxígeno o agua para evitar reacciones indeseables de especies de propagación altamente reactivas.

La síntesis es mediante una polimerización aniónica viviente, es decir, que tiene lugar sin reacciones de terminación, por lo que las cadenas poliméricas se mantienen activas, pero debido al agotamiento del monómero, se forma el polímero final. En el caso de desear continuar con la polimerización y, por tanto, aumentar de tamaño el polímero, únicamente es necesario la adición de monómero.

A continuación, se explican los tres métodos que existen para la preparación de este copolímero: secuencial, acoplamiento e iniciación multifuncional.

- i) En el *método secuencial* la polimerización empieza en un extremo de la molécula y continúa hasta el otro. Primero, reaccionan el iniciador aniónico butil litio junto con el monómero de S (reacción de iniciación), después, el compuesto formado reacciona con moléculas de monómero de estireno (reacción de propagación). La especie formada se le denomina poliestireno de litio ($S^{\cdot}Li^+$). A continuación, se agrega el otro monómero de butadieno y reacciona con el poliestireno viviente para la formación del copolímero en bloque estireno-butadieno viviente ($SBS^{\cdot}Li^+$). Para que el polímero deje de ser viviente se hace reaccionar con una especie protonada como pueden ser alcoholes.



- ii) En el *método de acoplamiento* la polimerización comienza en el final de cada molécula y mediante un agente de acoplamiento las cadenas reactivas se juntan. Este método tiene las primeras tres reacciones igual que el anterior método, pero en lugar de la especie SB-Li⁺ iniciar la polimerización de estireno, reacciona con los agentes de acoplamiento, como se ve en la siguiente reacción.



- iii) En el *método de iniciación multifuncional*, la polimerización empieza en el centro de la molécula y continúa hasta el final, utilizando iniciadores con más de un centro activo. Queda representado en la siguiente reacción, donde Li⁺R⁻Li⁺ es un iniciador bifuncional que comienza la polimerización del butadieno. Los dos pasos siguientes son similares a la polimerización secuencial, se añade el monómero de S y se forma un polímero con extremos de las cadenas vivientes. Para finalizar la reacción se adicionan especies protonadas.^[23,24]



Su estructura de reticulación física es debida a la separación de fases entre el dominio vítreo de poliestireno y el dominio gomoso de polibutadieno. Los dobles enlaces presentes en el segmento de polibutadieno hacen que determinados agentes químicos o el oxígeno que hay en el aire a altas temperaturas reaccionen con estos. Como consecuencia, la resistencia térmica y química del material decaen. Por este motivo, una solución para la eliminación de los inconvenientes derivados del segmento de polibutadieno es la hidrogenación de los enlaces C=C, formando el copolímero SEBS con una buena resistencia química.

2.1.2. Definición, propiedades y obtención del SEBS

El copolímero estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno es un elastómero termoplástico tribloque cuya estructura química aparece en la Figura 7. Los extremos están formados por bloques de poliestireno que forman la parte termoplástica del copolímero, mientras que el centro consta de una mezcla aleatoria de un bloque de poliolefinas (etileno y butileno) que forman la parte elastomérica o caucho. Debido a la incompatibilidad termodinámica de ambas fases, fase dura y blanda, se puede formar una estructura de separación de microfases,^[25] es decir, forma una red de elastómero reversible físicamente reticulado mediante la separación de la fase de estireno. Así, los bloques duros se encuentran en grupos de tamaño nanométrico.

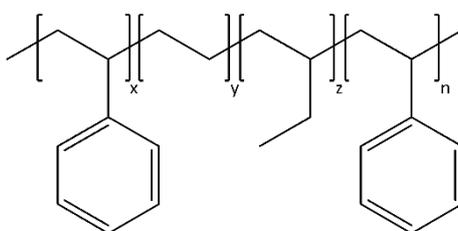


Figura 7. Estructura química del SEBS.

El SEBS se forma a partir del SBS, el cual es sometido a un proceso de hidrogenación para eliminar la insaturación presente en el polibutadieno (Figura 8). Como se ha comentado previamente, el SEBS fue desarrollado para solucionar diversos problemas del SBS y mejorar sus propiedades, entre ellos la degradación. Con la saturación del copolímero y disminución de la cantidad de butadieno presente, se mejoran la biocompatibilidad, efecto medioambiental, estabilidad térmica y oxidativa, propiedades elásticas, alta temperatura de servicio, resistencia a los rayos UV, flexibilidad a baja temperatura y amortiguamiento, pero manteniendo muchas de sus propiedades mecánicas, así como el comportamiento termoplástico. Otras de sus buenas propiedades son la excelente procesabilidad, bajo coste de producción y resistencia al envejecimiento. ^[24,26-28]

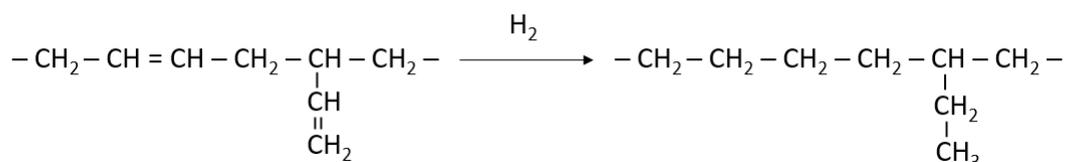


Figura 8. Ejemplo de hidrogenación para la eliminación del doble enlace presente en el butadieno y su conversión a etileno.

2.1.2.1. Usos del SEBS

El SEBS tiene un importante interés en la industria debido a sus excelentes propiedades descritas previamente. A causa de su dualidad de elasticidad y termoplaticidad, posee una gran variedad de aplicaciones en ámbitos muy diversos, tales como industria automotriz, revestimiento, calzado, aislamiento de cables, selladores, adhesivos, sensores, implantes médicos, compatibilizadores y modificadores de impacto en plásticos de ingeniería. Sin embargo, suelen requerirse mejoras de algunas propiedades para hacer frente a la demanda de aplicaciones ingenieriles en condiciones ambientales más severas. ^[13,29]

Por ejemplo, el SEBS junto con un plastificante y un agente de pegajosidad resulta ser un adhesivo termofusible sensible a la presión con una resistencia alta a la fluencia. Esta aplicación se debe a su comportamiento reversible de sólido gomoso y fuerte a temperatura ambiente y líquido viscoso a altas temperaturas. Otra de las potenciales aplicaciones es en parches transdérmicos o emplastos medicados, aunque es una aplicación en desarrollo, especialmente por su funcionamiento en el caso de obtener dicho sistema mediante *casting*, así como la capacidad del adhesivo de liberar un fármaco. ^[30]

Asimismo, el SEBS puede ser alterado al ser mezclado con otros polímeros de forma que sus propiedades y procesabilidad varíen, lo que conlleva un mayor rango de aplicaciones. Por este motivo, en diferentes investigaciones se trató de mejorar sus propiedades características añadiendo diferentes materiales, especialmente inorgánicos como por ejemplo negro de carbón, arcilla, nanotubos de carbono de pared múltiple. De esta forma, se obtienen composites con SEBS de matriz y el material añadido como refuerzo. En la revisión bibliográfica se exponen tanto estos estudios como otros con refuerzos naturales o mezclas poliméricas. ^[31]

Por otro lado, con el desarrollo de SEBS con pesos moleculares altos funcionalizados con anhídrido maleico (SEBS-g-MA) se obtienen importantes mejoras en propiedades térmicas y de compatibilidad con componentes polares ^[32], por lo que el SEBS-g-MA fue la segunda matriz polimérica elegida en este trabajo. Su estructura química se muestra en la Figura 9.

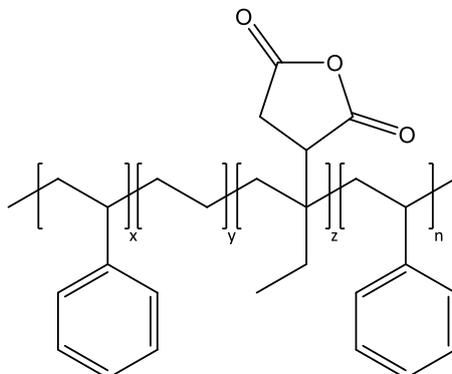


Figura 9. Estructura química del SEBS-g-MA.

El SEBS se suele mezclar con otros materiales, aunque su baja polaridad da como resultado una adhesión débil. En este caso concreto, la celulosa y el SEBS son polímeros polar y apolar, respectivamente, por lo que no hay interacción entre ellos y resultan incompatibles. En cambio, en artículos revisados se vio que para solucionar este problema el SEBS fue modificado con anhídrido maleico. Debido a dicha alteración, con la celulosa utilizada (nanofibras de celulosa) y el SEBS-g-MA se consiguió una gran interacción entre ambos polímeros, por lo que resultaron compatibles. Por esta razón, la naturaleza química de uno de los materiales que forman la mezcla (SEBS o celulosa) se modifica. ^[31]

2.2. Biomasa lignocelulósica

El material lignocelulósico es biomasa de origen vegetal como pueden ser residuos agrícolas y forestales, industria papelera y cultivos energéticos. Consta de dos tipos de componentes: componentes estructurales de la pared celular (lignina y polisacáridos) y componentes no estructurales (material orgánico e inorgánico), aunque son los componentes estructurales los que se encuentran en una proporción mucho mayor, de entre un 80 y 90 % del peso total del material y todos ellos son de naturaleza polimérica. Este tipo de material tiene un gran interés debido a su carácter renovable, abundancia en la naturaleza y bajo coste. ^[33]

Los elementos principales son: celulosa, hemicelulosa y lignina, aunque según el tipo de biomasa lignocelulósica sus proporciones varían. La Figura 10 muestra cómo cada microfibrilla de celulosa se halla embebida en una matriz amorfa y flexible de lignina y celulosa. ^[34]

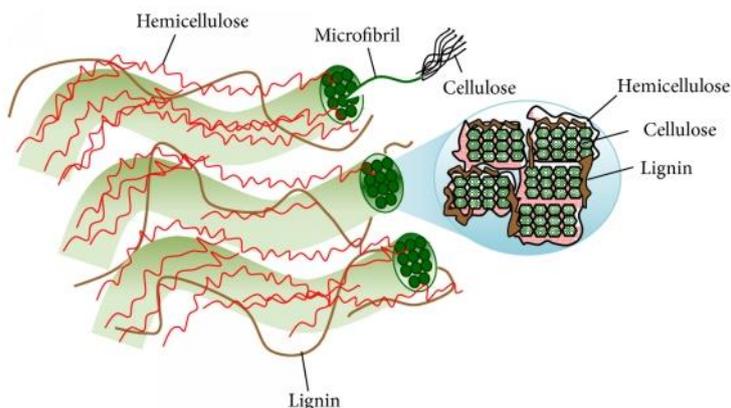


Figura 10. Estructura de la biomasa lignocelulósica. [35]

La *celulosa* es un polímero lineal de unidades de D-anhidroglucopiranosas unidas mediante enlaces β -1,4-glucosídicos. Los puentes de hidrógeno formados entre cadenas adyacentes de celulosa hacen que estos enlaces β formen unas cadenas muy estables y resistentes a diferentes tratamientos químicos. [33,36]

Las *hemicelulosas* son polisacáridos con una composición heterogénea de monosacáridos, formada por unidades de pentosa (D-xilosa y L-arabinosa), hexosa (D-glucosa, D-galactosa, D-manosa y D-ramnosa) y ácido urónico. Además, los grupos hidroxilo pueden estar parcialmente sustituidos por grupos acetilo. Dado que tiene una naturaleza ramificada, tiene un carácter amorfo y son fácilmente hidrolizables. [37]

La *lignina* es un polímero amorfo, tridimensional, de alto peso molecular y complejo que consta de un amplio grupo de polímeros aromáticos. Está compuesto por unidades de fenilpropano y se sintetiza por polimerización oxidativa de los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico. [34,36]

Cada componente desempeña una función diferente en el material lignocelulósico pero su conjunto concede rigidez estructural: la celulosa tiene una función estructural en la célula vegetal, ofrece rigidez e impide la hidrólisis de los enlaces glucosídicos; la lignina tiene una función adhesiva en la pared celular y función protectora de las fibras de celulosa frente a ataques enzimáticos; y las hemicelulosas ofrecen una interfase para la unión de la celulosa y lignina mediante puentes de hidrógeno entre los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de la celulosa y los oxígenos glicosídicos de las hemicelulosas. [31]

2.2.1. Celulosa

La celulosa es el polímero natural de mayor importancia y abundancia existente en la Tierra. Fue descubierta en 1838 por Anselme Payen, aunque está íntimamente relacionada con la historia de la humanidad puesto que desde siglos atrás se utilizó para la escritura. Las fuentes naturales de la celulosa son todas las plantas y muchas algas, pero también se encuentra en las conchas de algunos animales marinos y, además, algunos microorganismos son capaces de sintetizarla. [33,38]

Las unidades de glucosa mediante las que está formada la celulosa tiene como fórmula empírica $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, es una estructura cíclica que a la que también se le conoce como unidad de anhidroglucosa

(AGU). En cada AGU hay en total tres grupos hidroxilo que se encuentran en los carbonos 2, 3 y 6. ^[39] El grado de polimerización de la celulosa depende de las fuentes y el tratamiento. ^[38] La celulosa está constituida por regiones cristalinas y amorfas alternadas, además, las cristalinas se encuentran unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. ^[33] En el caso de puentes de hidrógeno por interacción de grupos OH de la misma molécula, es decir, interacción intramolecular, sucede entre los C2 y C6, así como entre C3 y el oxígeno endocíclico. En el otro caso, por interacción de cadenas de celulosa vecinas, es decir, intermolecular, interactúan los carbonos C3 y C6. Estos dos tipos de interacciones quedan reflejadas en la siguiente figura.

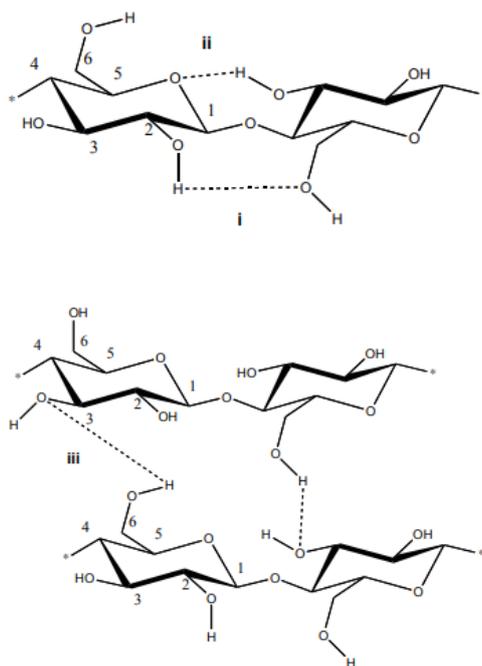


Figura 11. Interacciones intramoleculares (superior) e intermoleculares (inferior).^[40]

La insolubilidad de la celulosa en disolventes orgánicos comunes y el agua se debe a la presencia de los grupos hidroxilos y puentes de hidrógeno, por lo que para disolver la celulosa es necesario romper dicha red de enlaces.^[39]

2.2.1.1. Derivados de la celulosa

Existen varios derivados de celulosas según los mecanismos a los que la celulosa sea sometida para que los grupos hidroxilo de la celulosa reaccionen parcialmente o completamente. Dichos mecanismos son el proceso de esterificación y el proceso de eterificación. Son modificaciones químicas, pero también existen modificaciones físicas.

Cabe destacar que los grupos hidroxilos de la celulosa no suelen estar sustituidos completamente en el uso industrial de estos derivados. Esta sustitución depende de la posición en el carbono ya que las posiciones 2, 3 y 6 poseen reactividades diferentes. Los OH de las posiciones 2 y 3 son secundarios mientras que el de la posición 6 es primario, siendo este último el menos reactivo. Cinéticamente, están más favorecidos los C2 y C3 mientras que termodinámicamente es más estable la sustitución del C6.^[18] Según el grado de sustitución (DS), es decir, el número promedio de hidroxilos sustituidos por

cada AGU, las propiedades varían. Por lo tanto, dado que hay tres grupos OH, el DS máximo es tres.^[38] Además, hay que destacar que la sustitución de estos grupos elimina las interacciones fuertes de enlaces de hidrógenos entre las moléculas de celulosa, lo que facilita la disolución en disolventes orgánicos comunes.^[41]

Algunos de los derivados de celulosa que se pueden obtener mediante la esterificación son nitrato de celulosa, butirato de celulosa y acetato de celulosa. Por otro lado, algunos ejemplos de los derivados de celulosa a partir de una esterificación son carboximetil celulosa, metil celulosa y etil celulosa. También es un derivado de celulosa la celulosa microcristalina, que contiene únicamente la fase cristalina, pero no se siguen los tratamientos de modificación anteriores. Los compuestos que son objeto de estudio de este trabajo son el acetato de celulosa, la etil celulosa y la celulosa microcristalina, por lo que a continuación son los que se explican, aunque con más detalle la etil celulosa ya que tiene un mayor interés en el presente trabajo, como será visto en los resultados.^[42]

Etilcelulosa (EC)

La etil celulosa se trata de un polímero hidrofóbico con algunos grupos hidroxilo sustituidos por éter etílico, también es conocido por éter etílico no iónico de la celulosa (Figura 12). Para su obtención, la celulosa debe sufrir el proceso de esterificación. Existen cuatro tipos de EC que se clasifican según el grado de sustitución por unidad de anhidroglucosa en función del contenido de etoxilo, como se muestra en la Tabla 1. Dado que sus propiedades varían según el grado de sustitución, en el caso de la solubilidad varía de forma que, a menor grado de sustitución, la EC es soluble en agua mientras que a mayor grado es soluble en disolventes orgánicos e insoluble en agua.

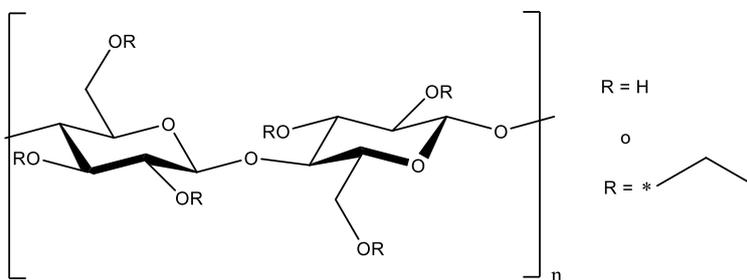


Figura 12. Estructura química de la etilcelulosa.

Tabla 1. Tipos de etil celulosa.

Tipo	Contenido etoxilo (%)	Grado de sustitución por unidad de anhidroglucosa
Tipo K	45,0-47,2	2,22-2,41
Tipo N	48,0-49,5	2,46-2,58
Tipo T	49,6-51,5	2,58-2,73
Tipo X	50,5-52,5	2,65-2,81

La síntesis de EC consta de dos etapas:

1. Conversión de celulosa a celulosa alcalina mediante la adición de esta en una disolución de NaOH. Durante esta etapa la celulosa sufre un hinchamiento que tiene como objetivo facilitar la accesibilidad del agente eterificante en la estructura. Esta celulosa alcalina forma iones alcóxido por reacción con grupos OH.



2. Eterificación de la celulosa alcalina y, por tanto, obtención de la EC, a partir de la incorporación de un agente alquilante como, por ejemplo, haluros de alquilo (cloroetano, bromoetano, etc.), aunque generalmente el agente utilizado es cloroetano. Esta segunda etapa es la denominada síntesis de Williamson, se trata de una reacción S_N2 (sustitución nucleófila bimolecular) en la que el nucleófilo, que es la celulosa alcalina, ataca al carbono del haluro de alquilo.



Debido a este procedimiento muchas de las regiones cristalinas de la celulosa se pierden debido a la disrupción de los puentes de hidrógeno. Durante la reacción, la formación de coproductos y subproductos hace que sea necesario un exceso de agente eterificante para la obtención del grado de sustitución deseado. Finalmente, se suele neutralizar el álcali mediante un ácido (ácido clorhídrico o ácido acético) y eliminar la sal del producto de reacción. ^[39,43-45]

Sus propiedades físicas son alta flexibilidad, termoplaticidad, biodegradabilidad, estabilidad a químicos, considerable resistencia mecánica, habilidad para la formación de películas, dureza y transparencia. Además, es compatible con materiales orgánicos, por lo que sirven como modificadores de reología en películas y adhesivos. Una de las aplicaciones de la EC es la microencapsulación de productos farmacéuticos para estabilizarlos contra interacciones activas, hidrólisis y oxidación. Otra de ellas es su uso como matriz o agente de recubrimiento para ofrecer características de liberación sostenida. ^[46,47]

Acetato de celulosa (AC)

El acetato de celulosa es el éster del ácido acético de la celulosa (Figura 13). Este termoplástico se sintetiza mediante la esterificación y transesterificación por apertura de anillo bajo condiciones homogéneas o heterogéneas. Normalmente, se produce por acetilación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético, ácido acético como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador. El DS más habitual es de aproximadamente 2-2,5, conocido como acetato secundario. Asimismo, la solubilidad depende, como en el caso de la EC, del grado de sustitución, a mayor DS, mayor solubilidad en disolventes orgánicos apolares, y también las aplicaciones dependen del procesado.

El AC es relativamente barato debido a que se suele obtener a partir de subproductos agrícolas, es menos higroscópico y tiene resistencia química y térmica. Además, dado que no se necesitan tratamientos químicos o mecánicos adicionales para aislar la celulosa remanente de otros componentes, tiene alguna ventaja para aplicaciones biomédicas como ingeniería de tejidos, sistemas de liberación de fármacos y curación de heridas. También se utiliza en la industria textil y envasado de alimentos. ^[48-50]

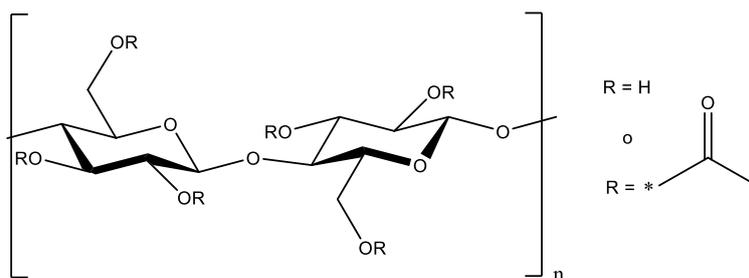


Figura 13. Estructura química del acetato de celulosa.

Celulosa microcristalina (MCC)

La celulosa microcristalina (Figura 14) es el derivado de la celulosa con mayor grado de cristalinidad. Se obtiene a partir de celulosa purificada y parcialmente despolimerizada debido a la disolución de las regiones amorfas. Como únicamente se eliminan las zonas amorfas de la celulosa, la estructura química se mantiene. Se forma a partir de un tratamiento heterogéneo en el que la despolimerización es catalizada por un ácido a elevada temperatura mediante el uso de HCl, SO₂ y H₂SO₄. Tanto las condiciones utilizadas como el material de partida (estructura morfológica y supramolecular) determinan las características del producto tales como forma y tamaño, con un diámetro dentro de la microescala. [48,51]

Algunas de sus características son su alta área de superficie, no toxicidad, módulo elástico elevado, estabilidad térmica, biodegradabilidad y biocompatibilidad, por lo que puede usarse en diferentes áreas tales como industria farmacéutica, cosmética, alimentaria y materiales compuestos poliméricos. Según la forma en la que se encuentre las aplicaciones difieren. Por ejemplo, en forma de polvo se utiliza como aglutinante y relleno en alimentos, medicamentos ya que son compatibles con ingredientes farmacéuticos activos y agente de refuerzo en composites, mientras que en forma coloidal se usa como estabilizador de suspensión, regulador de viscosidad y emulsionante en pastas y cremas. [52-54]

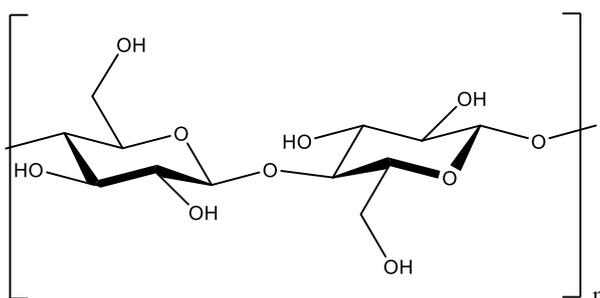


Figura 14. Estructura química de la celulosa microcristalina.

2.3. Estudios previos sobre composites y mezclas de polímeros con SEBS

En investigaciones previas se estudiaron los materiales híbridos composites de SEBS gracias al papel fundamental de refuerzos inorgánicos que confieren propiedades superiores. También tienen un gran interés los polímeros híbridos de SEBS reforzados con otros compuestos orgánicos como son otros polímeros. Esto se debe a que en ocasiones la síntesis de nuevos polímeros con propiedades determinadas tiene la desventaja de requerir un mayor tiempo y de ser menos rentable económicamente, por lo que se suele recurrir a las mezclas de polímeros.^[55] Algunos de los compuestos añadidos al SEBS son de origen natural, lo que ofrece un valor añadido al material, no solo varían las características sino también puede haber una disminución en el coste de fabricación. Otro de los usos del SEBS es el de agente compatibilizante de mezclas. A continuación, se van a describir diferentes estudios anteriores al presente trabajo, donde se utiliza el SEBS como matriz polimérica principal. Asimismo, se realizará especial hincapié en las propiedades mecánicas y dieléctricas, ya que son de gran interés para las potenciales aplicaciones de este tipo de polímeros TPE

Algunos de los compuestos inorgánicos añadidos al SEBS son, por ejemplo, arcilla, grafito, carbón negro, nanotubos de carbono de pared múltiple y talco. En todos ellos, diferentes propiedades pueden ser mejoradas en función de la cantidad añadida. Gangury y colaboradores^[56] vieron que la adición de arcilla incrementaba el módulo y la resistencia a tracción del SEBS en función del método de fabricación del composite y de la interacción polímero/refuerzo. Grigorescu y cols.^[57] estudiaron el comportamiento de los composites formados por grafito y SEBS o SEBS-g-MA. En ambas matrices las propiedades mecánicas como la resistencia y la deformación aumentaban, así como las propiedades dieléctricas, pero en el caso del composite de SEBS-g-MA fue más notable la subida del módulo de Young y la variación de la permitividad en función de la fracción de volumen de grafito que en el del SEBS. El negro de carbón fue investigado por Latko y cols.^[58] como agente reforzante y percibieron que la resistencia aumentaba debido a la alta área superficial y causaba interacciones fuertes entre las cadenas poliméricas y el relleno. Únicamente observaron este fenómeno hasta un 3 % de carbón negro, después, la resistencia era menor. Cabe destacar que el alargamiento a rotura decrecía ampliamente con la adición debido a la menor elasticidad causada por la inmovilización de las cadenas poliméricas. Sin embargo, la dispersión heterogénea del refuerzo alteró los resultados de las propiedades eléctricas. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) fueron estudiados por Li y Shimizu^[59] quienes vieron que los composites de SEBS y MWCNT poseían una gran interacción entre los componentes resultando un alto módulo y esfuerzo de tracción y una ligera disminución de la deformación. En cuanto a las propiedades eléctricas, la adición de MWCNT aumentó la conductividad, pero disminuyó con el estiramiento demostrando la relación entre la conductividad y resistencia. También puede añadirse el compuesto inorgánico a una mezcla polimérica. Ribeiro de Oliveira y cols.^[60] evaluaron el composite formado por PP/SEBS/talco en el cual la cantidad de TPE, así como de agente reforzante era determinante para las propiedades mecánicas. El talco reducía significativamente la deformación a rotura, pero la resistencia a tracción apenas sufrió cambio mientras que el módulo aumentó ligeramente.

Por otro lado, fueron investigadas mezclas de polímeros de SEBS/PS, donde el SEBS es el aditivo y el poliestireno la matriz, en la que Sang y cols.^[61] estudiaron la mejora de la resistencia al impacto, especialmente cuando fueron sintetizados a una mayor temperatura, pero la resistencia a tracción y el módulo sufrieron una leve disminución. Otros investigadores como Yin y cols.^[62] estudiaron la mezcla de PA6/SEBS en la que el nylon 6 (PA6) constituía la matriz y concluyeron que propiedades

mecánicas como la resistencia a tracción y el módulo de Young fueron mejoradas, aunque en mayor medida con el SEBS funcionalizado con carbamato de alilo (3-isocianato-4-tolilo) bloqueado con ϵ -caprolactama que con el SEBS sin funcionalizar.

Además, el SEBS también puede ser usado como agente compatibilizante de blendas. Por ejemplo, Rek y cols. ^[63] examinaron la mezcla de PS/HDPE donde el SEBS actuaba como emulsificante y reducía la tensión interfacial entre ambos polímeros, resultando una dispersión fina y un gran aumento de la ductilidad junto a un menor límite elástico y módulo. Asimismo, Ohlsson y cols. ^[64] vieron que en las mezclas de PP/PA6 el SEBS-g-MA era un mejor agente compatibilizante que el SEBS y las propiedades mecánicas como la ductilidad se incrementaban.

Sin embargo, también tienen una gran importancia los refuerzos orgánicos de origen natural. En el caso de la adición de polímeros a matrices orgánicas tiene lugar la formación de blendas o mezclas poliméricas. La naturaleza de los compuestos de la mezcla tiene que ser similar para que sean compatibles, por lo que el SEBS y las nanofibras de celulosa (CNF) no lo son. Para Yadav y cols. ^[31] la solución fue el uso de SEBS modificado con anhídrido maleico en la matriz en lugar de SEBS, lo que resultó en una significativa mejora de las propiedades mecánicas hasta una concentración de CNF de 0,005 phr (partes por cien de resina) que fue atribuida a las fuertes interacciones covalentes entre relleno y matriz. Otros investigadores como Gama y cols. ^[65] reportaron que mezclas de corcho y SEBS impresos en 3D, en función de si el corcho fue modificado con ácido succínico y un poliol originando un poliéster o si no lo fue, proporcionaba resultados inversos. En el caso de corcho sin modificar, reducía el módulo de Young, la tensión máxima y el alargamiento a rotura, mientras que con el corcho modificado ocurría lo opuesto, es decir, proporcionaba rigidez debido a su mayor compatibilidad. También Saikrasun y cols. ^[66] estudiaron la adición de fibras de hoja de piña y vieron que la modificación y orientación de las fibras junto a un agente compatibilizante ofrecía una mejora en el módulo y resistencia a tracción.

En la Tabla 2 quedan recogidos algunos valores de las propiedades mecánicas de los estudios previos explicados.

Tabla 2. Algunos resultados de las propiedades mecánicas de los estudios previos.

	Tensión a rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
SEBS_s	23,8	520	7,0
SEBS_m	22,5	530	7,0
CL20₄:SEBS_s	31,6	580	11,0
CL20₄:SEBS_m ^[56]	40,9	660	10,0
SEBS	27,1	518	25,4
SEBS:G10	29,7	552	49,0
SEBS-g-MA	23,7	689	27,6
SEBS-g-MA:G10 ^[57]	29,2	760	57,4
SEBS	4,22	949	16,3
SEBS:MWCNT5 ^[59]	7,79	765	75,8
SEBS	12,9	446	9,3
SEBS:CNF0,005	7,8	364	6,0
SEBS-g-MA	15,7	636	10,4

SEBS-g-MA:CNF0,005 [31]	26,5	750	20,6
SEBS	N/A	12,7	69,1
SEBS:corcho	N/A	4,6	64,6
SEBS-corcho modificado [65]	N/A	5,7	92,8
SEBS LD	7	760	23
SEBS TD	10	1200	20
SPF10-MA5 LD	21	450	19
SPF10-MA5 TD [66]	21	480	98

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los materiales utilizados tanto para la preparación de los diferentes films de TPE con los precursores comerciales de celulosa, como para la síntesis de la celulosa a partir de biomasa. Asimismo, se explica el procedimiento seguido para su preparación, y finalmente, se describen las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

3.1. Listado de compuestos usados

- Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) (Dynasol Elastomers, relación 15/85 de S/EB, referencia Dyne 147 A)
- Copolímero estireno-etileno-butileno-estireno funcionalizado con anhídrido maleico (SEBS-g-MA) (Dynasol Elastomers, 1,6 % en peso grado de funcionalización)
- Etilcelulosa (EC) (Sigma-Aldrich, 48,0-49,5 % en peso de base de etoxilo)
- Acetato de celulosa (AC) (Sigma-Aldrich, Mn ~30000 g/mol, 39,8 % en peso de acetilo)
- Celulosa microcristalina (MCC) (Sigma-Aldrich y Alfa Aesar)
- Éter metílico de ciclopentilo (CPME) (Sigma-Aldrich)
- Galaster Industrial EL 98, lactato de etilo (GALACTIC, 98 % en volumen)
- Tetrahidrofurano (THF) (Scharlab, grado GPC)
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (Sigma-Aldrich, 30 % en volumen)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (Sigma-Aldrich)
- Ácido acético glacial (PanReac AppliChem)
- Ácido acético (Sigma-Aldrich, reactivo de grado ACS, ≥ 99,7 % en volumen)
- Clorito de sodio (NaClO₂) (PanReac AppliChem, 25 % w/w para síntesis)
- Bromoetano (Sigma-Aldrich, 98 % en volumen)
- Tolueno (PanReac AppliChem, 0,005 % de agua máximo)
- 2-propanol (Sigma-Aldrich)

3.2. Preparación de los filmes

3.2.1. Determinación del disolvente más adecuado

En primer lugar, se debe determinar el disolvente a utilizar para la preparación de los diferentes filmes. De esta manera, se realizaron ensayos con tres disolventes diferentes (CPME, lactato de etilo al 98 % y THF). Se prepararon disoluciones de todos los sólidos (SEBS, SEBS-g-MA, EC, AC y MCC), utilizando 1 g de polímero en 5 mL de disolvente a temperatura ambiente bajo agitación magnética. A partir de los resultados obtenidos, se determinó el uso de THF como disolvente debido a algunos problemas de solubilidad de los otros disolventes.

3.2.2. Obtención de los films a partir de celulosas comerciales

Una vez seleccionado el mejor disolvente, se prepararon diferentes filmes de SEBS y SEBS-g-MA con varias concentraciones de los precursores de celulosa utilizadas: etilcelulosa, acetato de celulosa y celulosa microcristalina. Se evaluaron concentraciones de precursor de celulosa de 0, 10, 20 y 30 % en peso (respecto al polímero TPE). El método seleccionado para la preparación de los filmes fue el de preparación en disolución ya que se garantiza una mejor dispersión del relleno en la matriz dado que se evitan los posibles aglomerados en estado sólido y la movilidad de las cadenas poliméricas es mayor.

i) TPE y EC/AC

Se prepararon las disoluciones del copolímero y de la celulosa (EC y AC) por separado. Para ello, se mezclaron la cantidad necesaria del compuesto con THF y se mantuvo con agitación constante hasta su completa disolución. Una vez obtenidas, se mezclaron ambas disoluciones bajo agitación magnética durante dos horas. A continuación, en un substrato de vidrio se depositó dicha mezcla y mediante la técnica de doctor blade se obtuvieron los filmes, con un ajuste del espesor de en torno a 600 μm . Finalmente, los filmes permanecieron en la campana extractora durante 12 horas hasta la evaporación del disolvente THF.

ii) TPE y MCC

Para el caso de la celulosa microcristalina, debido a que no es posible disolverla en el disolvente THF, como primer paso, la mezcla de celulosa y THF se introdujo en un baño de ultrasonidos (Fisherbrand FB 15051) durante varias horas para asegurar una buena dispersión de las partículas de celulosa en el disolvente. De manera paralela, se disolvió el SEBS en el disolvente THF bajo agitación magnética constante para su completa disolución. Finalmente, ambas disoluciones se mezclaron bajo agitación magnética y se volvió a introducir en el baño de ultrasonidos durante varias horas hasta lograr una dispersión homogénea. La etapa de preparación de los films mediante *casting* fue idéntica a la explicada previamente.

La nomenclatura utilizada para la identificación de los filmes se realizó en función de su composición, por tanto, primero se especifica la matriz junto a su porcentaje en peso y seguidamente la celulosa añadida también junto a su porcentaje en peso. De este modo, SEBS100 y SEBS-g-MA100 son los filmes de matriz pura y, por ejemplo, SEBS90:EC10 es la mezcla de SEBS y EC de 90 y 10 % en peso, respectivamente.

3.3. Obtención de la celulosa a partir de biomasa

3.3.1. Extracción de celulosa

3.4.1.1. Procedimiento seguido

Para la extracción de la celulosa se siguieron diferentes métodos hasta su mejor optimización, desde la molienda de la materia prima, la modificación en el orden de las etapas, el aumento de concentración de la disolución alcalina de hidróxido de sodio (NaOH) o del agente oxidante, la temperatura, hasta el cambio de oxidante. Además, se empezó con dos biomásas de orígenes

diferentes, mazorca y chopo, y finalmente la celulosa obtenida para continuar con la funcionalización fue el chopo debido a unos resultados más prometedores.

En primer lugar, se comenzó con la etapa de blanqueo (para la eliminación de lignina) utilizando una disolución de peróxido de hidrógeno al 3,75 % con un pH 11, seguida de un filtrado, lavado con agua del grifo hasta pH neutro y secado a 50 °C; y una segunda etapa de extracción alcalina (para la eliminación de hemicelulosas y azúcares) con una disolución de NaOH al 10 % seguida de un filtrado, lavado y secado como en la etapa previa.

En segundo lugar, se repitió el mismo procedimiento, pero con H₂O₂ al 8,00 %, así como el mismo procedimiento a la inversa, es decir, primero la extracción alcalina y después el blanqueo. En este último caso, los resultados fueron mejores, por lo que en las siguientes repeticiones se mantuvo dicho orden. Sin embargo, la mayor concentración de H₂O₂ no obtuvo mejores resultados. También se aumentó la temperatura a 50 y 70 °C, así como la disolución de NaOH al 20 %. No obstante, permanecían impurezas en la celulosa, por lo que se tuvo que recurrir a otro agente blanqueante más fuerte.

Razones medioambientales y de calidad fueron las causantes de la primera elección de H₂O₂ como agente blanqueante, a través de una extracción totalmente libre de cloro (TCF) en la que durante el proceso de blanqueo ningún compuesto clorado fue utilizado. Sin embargo, dado que los resultados con dicho agente no fueron los esperados, se determinó el uso de otro agente oxidante, clorito de sodio (NaClO₂) junto a un ácido, ácido acético.

De este modo, primero en la etapa de blanqueo se utilizó clorito de sodio y ácido acético a 70 °C durante 24 horas, añadiendo en las primeras seis horas ambos compuestos. A continuación, se filtró, lavó con agua del grifo hasta pH 7 y secó y después, la etapa de extracción alcalina con una disolución de NaOH al 20 o 25 % a temperatura ambiente, 50, 70 o 90 °C durante varias horas. También se probó con el orden inverso de las etapas.

3.4.1.2. Procedimiento optimizado

Al final, el método seguido para la extracción de celulosa fue el siguiente (norma ASTM D-1104): se tomaron 10,0 g de chopo y se utilizó NaClO₂ como agente oxidante. En un matraz Erlenmeyer se añadieron la biomasa de chopo, 320 mL de agua Mili-Q y se calentó en un baño a 70 °C, tapando con un vidrio de reloj. Posteriormente, se adicionaron 2,0 mL de ácido acético glacial y 10,4 mL de NaClO₂ al 25 % cada hora hasta seis veces y se dejó la disolución hasta un total de 24 horas. Después, se filtró, lavó, secó y pesó. En la segunda etapa, en un vaso de precipitados se añadió el producto obtenido y una disolución de NaOH al 20 % con una relación 1:20 w/v. Se mantuvo en agitación durante 3 horas, se filtró, lavó y secó. Esta última etapa se realizó a diferentes temperaturas para la obtención de tres celulosas, a 50, 70 y 90 °C.

Debido al ataque con clorito ácido, la lignina es degradada a productos solubles y queda como fracción ácida celulosa y hemicelulosas, aunque es necesario mencionar que al tratarse de un método severo hay una cierta degradación de las cadenas de la celulosa. Nótese también que a mayor temperatura la cantidad en peso obtenida disminuye debido a la mayor degradación de la celulosa.

A continuación, considerando los resultados obtenidos de las mezclas de los materiales comerciales, se determinó la funcionalización de la celulosa a etilcelulosa únicamente y no de AC y MCC. Se intentó llevar a cabo una comparación entre los filmes de EC comercial y EC sintetizada, pero como consecuencia de la difícil funcionalización

3.3.2. Funcionalización de la celulosa extraída a etilcelulosa

3.4.1.3. Procedimiento seguido

Para la conversión de la celulosa extraída a etilcelulosa sintetizada se siguió el procedimiento explicado en el apartado 2.2.1.1. Sin embargo, se tuvieron que hacer algunos cambios de parámetros para su optimización.

En primer lugar, se trató de funcionalizar introduciendo la celulosa previamente secada en el horno en una disolución de 2-propanol y NaOH al 50 %, agitando constantemente durante dos horas a temperatura ambiente, luego, añadiendo el bromoetano y manteniendo la agitación a 60 °C durante 12 horas, y finalmente, neutralizando con ácido acético al 10 %, filtrando y lavando ^[43]. Sin embargo, dicho procedimiento no dio resultado ya que se formó un gel durante la primera etapa.

Por ello, se sustituyó el disolvente 2-propanol por tolueno ya que este tiene como función disolver el bromoetano para que haya difusión en la celulosa alcalina y formar un alto grado de sustitución. Además, acelera la velocidad de reacción de la etilación, teniendo en cuenta que hay un límite para dicha ventaja. Sin embargo, tampoco se consiguió la funcionalización.

Por otro lado, se comenzó a tratar de conseguir la funcionalización a partir de MCC para evitar el desperdicio de la celulosa extraída. De esta forma, se variaron las cantidades de NaOH (tanto la concentración como la cantidad de disolución añadida) y de bromoetano por la posibilidad de la degradación de la celulosa como de la evaporación del agente eterificante.

3.4.1.4. Procedimiento optimizado

Finalmente, a escala de laboratorio se consiguió la funcionalización deseada. Se añadió 1,0 g de MCC a una disolución de NaOH al 50 % y se dejó en agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación, se añadieron tolueno y bromoetano y se calentó a 70 °C, el bromoetano fue añadido cada hora hasta 4 veces (1,3 g cada vez). Se añadió en exceso debido a su volatilidad. Se filtró a presión y sin lavar se pesó (contiene NaBr y NaOH). Después, se lavó con agua hasta pH neutro y se secó y pesó. Su disolución en THF demostró su funcionalización. Sin embargo, el rendimiento fue del 1,0 %, por lo que se trató de repetir el proceso con una mayor cantidad. No obstante, no se obtuvieron los resultados deseados. Se repitió el proceso calentando la mezcla tras las cuatro adiciones de bromoetano, pero tampoco fue posible la síntesis de EC a mayor escala.

3.5. Técnicas instrumentales

3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para estudiar la morfología y estructura interna de los films fabricados y evaluar el efecto de los precursores de celulosa en el polímero TPE, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM). Para ello se utilizó el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800.

Con el fin de evitar la alteración de la morfología de las muestras se siguió la técnica de criofractura. Para ello, las muestras se fracturaron sumergiéndolas en nitrógeno líquido. Con esto, se consigue seccionar los films manteniendo la estructura debido a la detención de la movilidad de las cadenas. Tras la fractura criogénica, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro mediante pulverización catódica con el aparato Polaron SC 502, y se examinó la morfología a un voltaje de aceleración de 15 kV.

3.5.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier-Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier es una técnica utilizada para la caracterización estructural de los compuestos gracias a la determinación de la absorción a distintas frecuencias de los grupos funcionales. El accesorio de ATR sirve para que no sea necesario la realización de un pretratamiento a la muestra a analizar.

El espectrómetro empleado fue FT/IR-6100 de tipo A y el accesorio ATR PIKE MIRacle. Se registraron los espectros en la región comprendida entre 600 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y con 64 barridos.

3.5.3. Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas de los diferentes filmes fabricados se llevó a cabo mediante una máquina de tracción, donde una probeta es sometida a tracción a velocidad constante hasta que se produce su rotura. Dicho estudio relaciona la tensión que soporta el material frente a su respuesta en forma de deformación elástico y/o plástica. A partir del ensayo de tracción se obtienen varios parámetros, entre ellos el módulo elástico, la tensión de rotura y la deformación a la rotura. Este estudio permitirá determinar si la presencia de los precursores de celulosa empeora o mejora las propiedades del polímero TPE.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos Shimadzu AGS-J 500 N a una velocidad de 3 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a temperatura ambiente con una carga de 500 N. Se emplearon 4 probetas para cada material ensayado con unas dimensiones de 10 x 50 mm. Los parámetros mecánicos se obtuvieron como la media de las probetas ensayadas.

3.5.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que permite determinar el comportamiento de un material cuando es sometido a diferentes temperaturas. Se basa en la energía que el sistema aporta o resta para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma

temperatura. Como consecuencia, se pueden determinar las temperaturas características de dicho material, tales como temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión (T_m), así como la entalpía.

Se utilizó el equipo DSC 822e Mettler Toledo y se llevó a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno. Todas las muestras fueron sometidas a un barrido de calentamiento desde -70 hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. No se requirió de un segundo barrido de calentamiento debido a que no fue necesaria la eliminación del historial térmico al ser una mezcla de polímeros sin tratar previamente.

3.5.5. Termogravimetría (TGA)

Dicha técnica de análisis térmico sirve para medir la pérdida de masa en función de la temperatura o del tiempo, con el objetivo de estudiar los procesos de degradación que tienen lugar en las muestras.

El equipo utilizado para el Análisis Termogravimétrico es TGA/SDTA851e. El programa de calentamiento para las muestras de los filmes fue de 25 a 600 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ bajo atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 40 mL min⁻¹. Una vez lograda la temperatura final de 600 °C, se realizó una curva isoterma a dicha temperatura durante 30 min. Para las muestras que contienen celulosa el rango de temperaturas fue de 25 a 800 °C bajo la misma atmósfera de nitrógeno, y en algunas ocasiones se utilizó una mezcla de 40 mL min⁻¹ de nitrógeno y 10 mL min⁻¹ de oxígeno.

3.5.6. Propiedades eléctricas

Mediante la caracterización dieléctrica se estudia el comportamiento que muestra el material cuando es sometido a un campo eléctrico. Se mide a través de un analizador de impedancias a bajas frecuencias en un rango de frecuencias específico. Los parámetros más significativos de la respuesta eléctrica son tres y están interrelacionados: constante dieléctrica (ϵ), tangente de pérdidas ($\tan \delta$) y conductividad eléctrica (σ).

Se realizaron las medidas dieléctricas a temperatura ambiente mediante un medidor automático Quadtech 1929 Precision LCR. Se aplicó una señal de $0,5$ V para frecuencias en el rango de 20 Hz a 1 MHz. Previamente, las muestras fueron recubiertas por electrodos de oro con forma circular con un diámetro de 5 mm por ambos lados por *sputtering* a través del turbo metalizador Q150T S.

A partir de las medidas de capacidad (C) y $\tan \delta$ y teniendo en cuenta parámetros geométricos como el espesor (d) de los films y el área (A) de los electrodos se calcularon la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la constante dieléctrica, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{A}$$

$$\epsilon'' = \tan \delta \cdot \epsilon'$$

La parte real de la conductividad de corriente alterna (AC) (σ') se calculó a partir de las medidas dieléctricas con la ecuación que aparece a continuación:

$$\sigma' = \epsilon_0 \cdot \omega \cdot \epsilon'' \quad \text{donde } \epsilon_0 \text{ es la permitividad del espacio libre y } \omega = 2\pi f \text{ es la frecuencia angular.}$$

3.6. Diagrama de Gantt

En el diagrama de Gantt (Figura 15) se recoge el desarrollo del presente trabajo, que fue realizado en dos etapas claramente diferenciables. La primera con la búsqueda de información y el posterior procedimiento experimental, donde se determinaron tanto las mezclas del copolímero y biopolímero como el disolvente a utilizar. Una vez establecidos los materiales, se procedió a preparar los filmes de diferentes composiciones y a caracterizarlos con el fin de estudiar sus propiedades. En vista de los resultados, se determinó cuál era la mezcla más favorable, es decir, la que menos empeoraba las potenciales aplicaciones de la matriz TPE. Por otro lado, en la segunda etapa se estudió el método de extracción de celulosa y su funcionalización a partir de una biomasa.

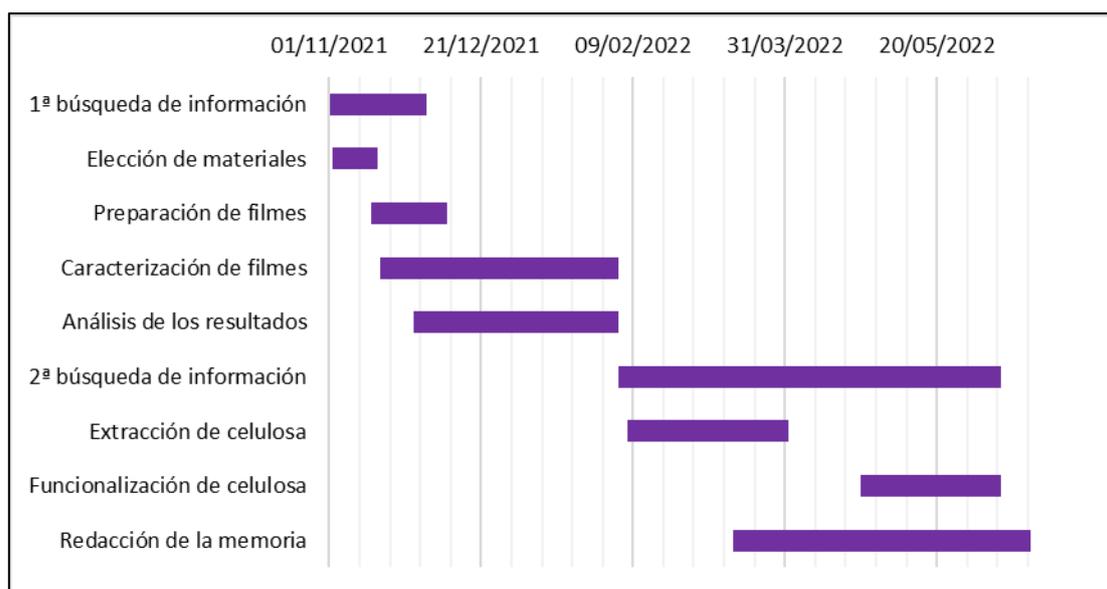


Figura 15. Diagrama de Gantt.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Filmes de las mezclas

A partir de las caracterizaciones de los distintos filmes preparados a partir de materiales comerciales se obtuvieron los siguientes resultados presentados y discutidos.

Cabe mencionar que en la etapa de preparación de los filmes se comprobó que no era posible obtener filmes totalmente homogéneos para todas las mezclas y composiciones realizadas. En la Tabla 3 que aparece a continuación, se muestran las mezclas compatibles e incompatibles. Debido a la incompatibilidad de las mezclas SEBS:AC y SEBS-g-MA:MCC, durante el proceso de evaporación del disolvente la celulosa precipitó. Además, en el caso de la MCC, esta no permaneció dispersa de forma homogénea. Para el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico, debido a la alta reactividad con los grupos hidroxilo que se encuentran en la celulosa al ser mezclados en disolución, se esperaba una mezcla compatible con la celulosa microcristalina, sin embargo, no se consiguió ya que los enlaces covalentes y de hidrógeno no se desarrollaron entre ambos polímeros.^[67]

Tabla 3. Compatibilidad de copolímero TPE y celulosas.

	EC	AC	MCC
SEBS	✓	X	✓
SEBS-g-MA	✓	✓	X

4.1.1. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica realizada con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite diferenciar los componentes de una mezcla polimérica presentes en la muestra, así como determinar el grado de unión que poseen. En las siguientes Figuras 16 y 17, correspondientes a las matrices de SEBS y SEBS-g-MA, respectivamente, se muestran las imágenes SEM de corte de todas las muestras de los filmes desarrolladas en este trabajo. A través del SEM se diferencian claramente las matrices poliméricas TPE de base estireno y los derivados de celulosa utilizados debido a su diferente composición.

Se observa que las dos matrices tienen una morfología de superficie compacta y lisa, indicando una microestructura homogénea del material. Sin embargo, con la incorporación de las diferentes celulosas, etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (AC) y celulosa microcristalina (MCC), en general la superficie se vuelve más rugosa y con más defectos.

Tal y como puede observarse en todas las imágenes de las mezclas de polímero TPE y celulosa, ambos polímeros son inmiscibles, lo que hace que los filmes estén compuestos por dos fases y constituyan un híbrido/blenda. En el caso particular de EC y AC, se observa la matriz polimérica y la celulosa dispersada homogéneamente a lo largo de toda ella, en forma de aglomerados esféricos (para AC) y ovalados (para EC). Además, se puede observar cómo a medida que la cantidad de celulosa aumenta, también aumenta el número de estos en la matriz polimérica.

También es importante destacar que en el caso de EC estos aglomerados ovalados están orientados con el plano, en el sentido de fabricación del film mediante la técnica de doctor-blade. Sin embargo, conforme aumenta la cantidad de EC, los aglomerados empiezan a tener una peor adhesión a la matriz. Esto se distingue mediante la presencia de un espacio entre el relleno y la matriz. Especialmente se observan huecos en la composición 70:30 debido a que durante la evaporación del disolvente hay una separación de fases ^[31,68]. Para el caso del acetato de celulosa AC en la matriz de SEBS-g-MA se observa algo similar, aunque de una manera menos marcada, lo que significa una mejor compatibilidad aparente de estas partículas.

En cambio, para la celulosa microcristalina MCC se observa que no hay una gran homogeneidad y los aglomerados son de diferentes formas y tamaños, pero hay menor número de huecos en la matriz. Esta discontinuidad demuestra la incompatibilidad entre la celulosa, un biopolímero polar, y el SEBS, copolímero apolar. Dicha diferencia de polaridades crea una falta de interacción entre ambos materiales. ^[67]

La existencia de huecos y espacio entre el relleno y la matriz polimérica conlleva un bajo contacto entre ambos y, por tanto, una transferencia de tensión baja. Por consiguiente, cabe esperar que las propiedades mecánicas y estructurales de la mezcla sean peores que de la matriz polimérica pura. ^[69]

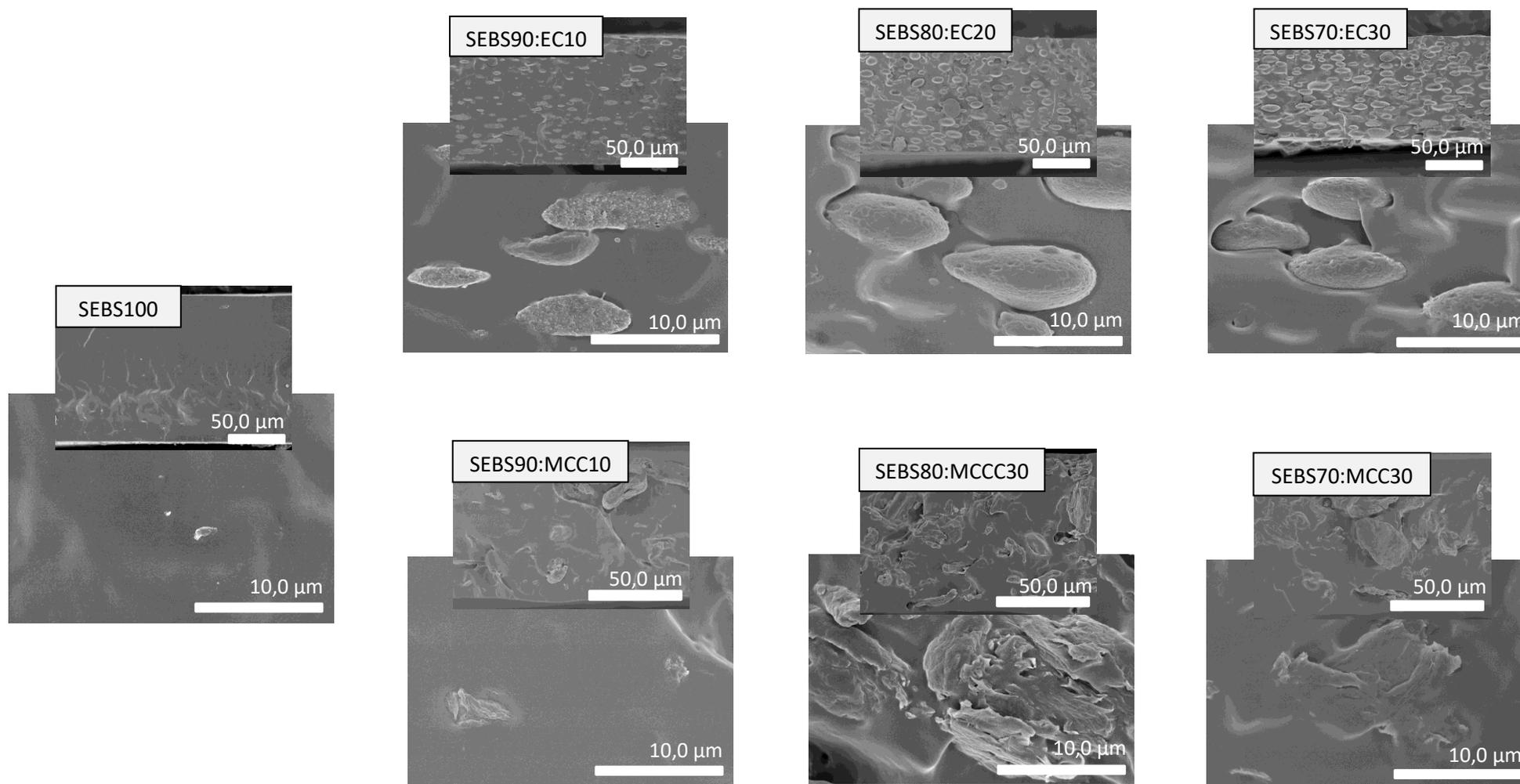


Figura 16. Imágenes SEM en mayor y menor aumento del SEBS y sus mezclas con EC y MCC en diferente composición.

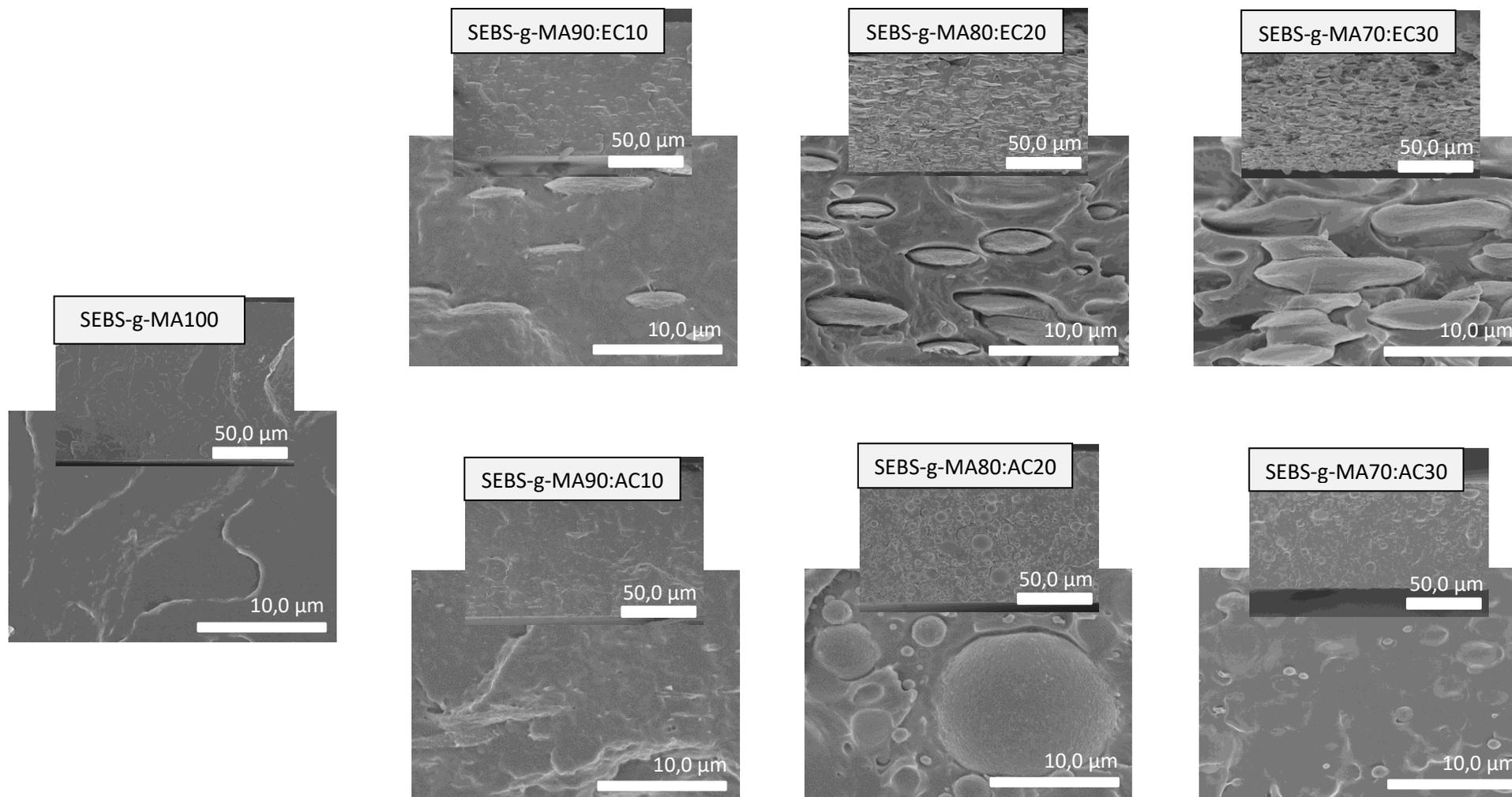


Figura 17. Imágenes SEM en mayor y menor aumento del SEBS-g-MA y sus mezclas con EC y AC en diferente composición.

4.1.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de las mezclas se realizó mediante FTIR-ATR. A continuación, en las Figuras 18-21 se muestran los resultados obtenidos de los diferentes espectros FTIR en función del contenido de celulosa añadida, y en la Tabla 4 aparecen las asignaciones de las bandas fundamentales de cada compuesto en función de su estructura química ya que cada tipo posee bandas comunes. [21,69-74].

Analizando los espectros de los compuestos puros, se puede observar cada uno de los picos debidos a cada grupo funcional. El injerto del anhídrido maleico MA en el SEBS hace que los espectros del SEBS y del SEBS-g-MA no sean exactamente iguales, aunque debido a la baja concentración de anhídrido en el copolímero, las señales distintivas son muy débiles. Respecto a las celulosas, se observa que la banda debida a la tensión del grupo hidroxilo (3300 cm^{-1}) es de menor intensidad en las celulosas modificadas (etilcelulosa y acetato de celulosa) que en la celulosa sin modificar. Esto ocurre por la etilación o acetilación de la celulosa que, por tanto, tiene como consecuencia una disminución del número de OH presentes en la molécula.

Si se realiza una comparación entre los espectros de las mezclas, se puede observar que la adición de EC en la formulación del SEBS (Figura 18) conlleva la aparición de una nueva banda a 1049 cm^{-1} correspondiente a la tensión C-O del éter y grupos hidroxilo. En la figura se ve que, a mayor cantidad de EC, dicha banda se vuelve más notable.

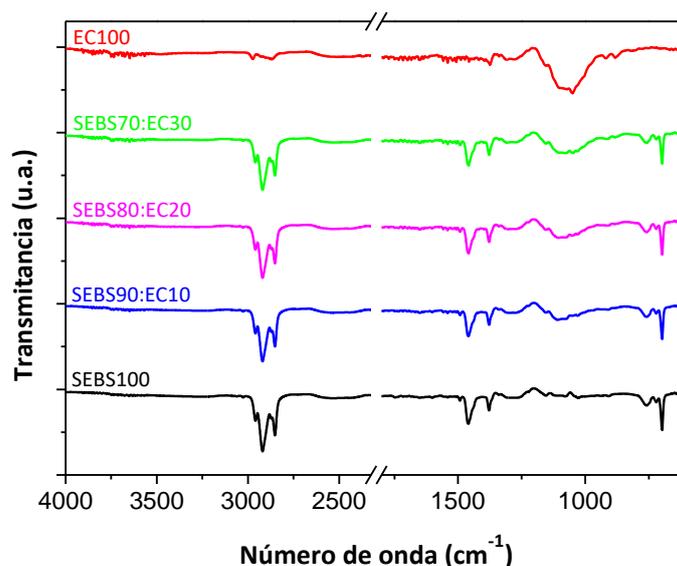


Figura 18. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS:EC.

Por otro lado, en el caso de la mezcla SEBS:MCC (Figura 19) ocurre lo mismo que con la anterior, la banda a 1025 cm^{-1} debida a la tensión C-O del éter y grupos hidroxilo aparece al añadir MCC y aumenta su intensidad a mayor cantidad. Se puede apreciar que la banda asociada a los grupos hidroxilo que aparece a unos 3300 cm^{-1} se distingue mejor en MCC que en EC y AC, como ya se ha comentado previamente, así como mejor que en las mezclas, debido a que celulosa está en menor proporción que el SEBS.

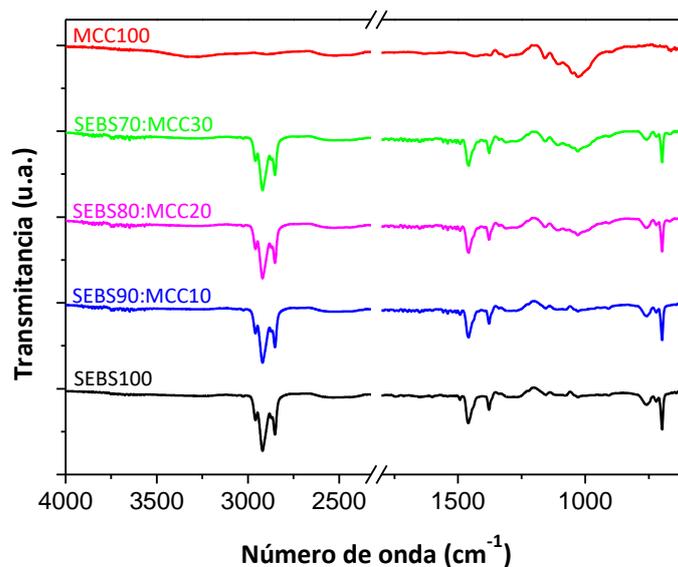


Figura 19. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS:MCC.

En la mezcla SEBS-g-MA:EC (Figura 20) sucede lo mismo que se ha explicado antes con la mezcla SEBS:EC, aparece la banda a 1049 cm^{-1} y aumenta de intensidad a medida que se incrementa la cantidad de EC en la mezcla. La única diferencia entre los espectros de las dos mezclas se debe a los picos del injerto de anhídrido maleico que aparecen a unas longitudes de onda de 1770 y 1715 cm^{-1} .

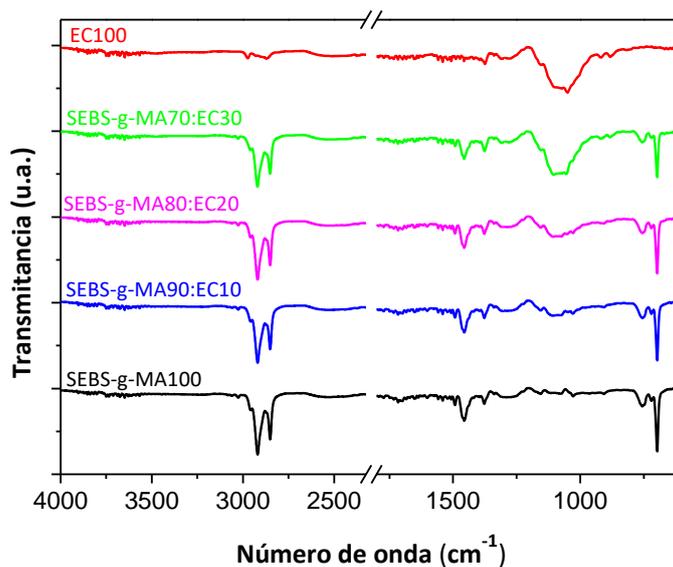


Figura 20. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS-g-MA:EC.

Para la mezcla SEBS-g-MA:AC (Figura 21), la banca de tensión C-O aparece a 1026 cm^{-1} como en los casos anteriores, pero también van apareciendo otras bandas debidas al grupo acetato a 1214 cm^{-1} , es decir, tensión C-O-C, y la banda a 1738 cm^{-1} asociada con los carbonilos del éster.

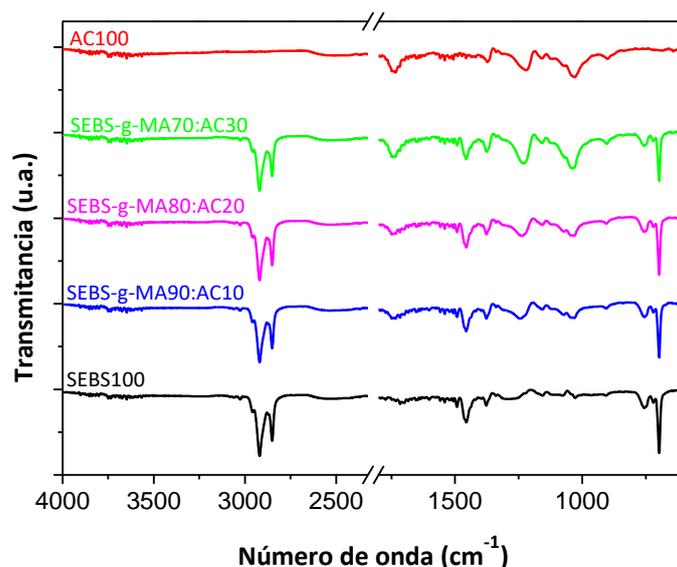


Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los filmes SEBS-g-MA:AC.

Tabla 4. Asignación de las bandas características comunes y propias de los materiales en función de la estructura química: SEBS y SEBS-g-MA y EC, MCC y AC.

	Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
SEBS	>3000	v(C-H), =CH- (S)
	<3000	v(C-H) _{si} y v(C-H) _{as} , -CH, -CH ₂ - y -CH ₃
	1769	v(C=O) _{as} (MA)
	1715	v(C=O) _{si} (MA)
	1600	v(C=C) _{si} (S)
	1490	v(C=C) _{as} (S)
	1454	v(C=C) _{as} (S)
		δ(CH ₂) _{si} (scissoring)
	1380	δ(CH ₃) _{si} (B)
	1254	v(C-O-C) (MA)
	754+697	δ(C-H) _{oop} (S)
	718	δ(C-H) (rocking), -CH ₂ - (E)
Celulosa	3300	v(O-H)
	<3000	v(C-H) _{si} y v(C-H) _{as} , -CH ₂ -
	1738	v(C=O) (AC)
	1455	δ(CH ₂) _{si} (scissoring)
		δ(CH ₃) _{si} (EC y AC)
		δ(CH ₃) _{si} (EC y AC)
	1375	δ(CH ₃) _{si} (EC y AC)
	1150	v(C-O-C) _{as}
	1030	δ(C-O) (dentro y fuera del anillo) (OH y éter)
		δ(C-O) (acetato) (AC)

v=vibración de tensión, δ=deformación, s=simétrica, as=antisimétrica, oop=fuera del plano

4.1.3. Propiedades mecánicas

La respuesta mecánica de los filmes al ser sometidos a una carga de tracción se muestra en las siguientes Figuras 22-23, donde las curvas tensión-deformación varían en función de su composición. En la Tabla 5 se recogen los parámetros mecánicos obtenidos a partir de estas curvas. El módulo de Young (E) ha sido obtenido mediante la pendiente de la primera zona lineal de la región elástica de la curva mientras que la tensión y elongación a rotura son los últimos puntos antes de la fractura del filme.

En el caso particular del SEBS (Figura 22), al agregar EC o MCC todos los valores disminuyen, aunque comparativamente son peores sus propiedades mecánicas con el MCC. En ambos casos tanto el módulo de Young, como la tensión y elongación a rotura disminuyen. Si se observa el tipo de celulosa en la mezcla que menor cantidad posee, en el SEBS90:EC10 el módulo de Young disminuye de 4104 a 3708 MPa mientras que en SEBS90:MCC10 lo hace hasta 2384 MPa. Además, con la EC la elongación disminuye de 600 a 309 %, es decir, prácticamente la mitad, y con la MCC a 239 %, algo más que con la anterior muestra. En cambio, la resistencia a tracción disminuye de 1,6 a 1,2 MPa en ambos casos, por lo que la diferencia es insignificante entre ambos. Estos resultados son los esperados ya que la celulosa se utiliza como relleno y posee peores propiedades. De esta manera, para el mantenimiento de las propiedades mecánicas del SEBS, la incorporación de EC o MCC no es la mejor opción, aunque es cierto que la EC las deteriora en menor medida debido a su mayor carácter hidrófobo.

Esto se debe a la diferencia de polaridad de los polímeros. Dado que el SEBS es apolar, la EC es ligeramente polar y el MCC es polar, de este último se podía prever especialmente la degeneración de sus propiedades con el aumento de la cantidad de MCC en la matriz. ^[31,75]

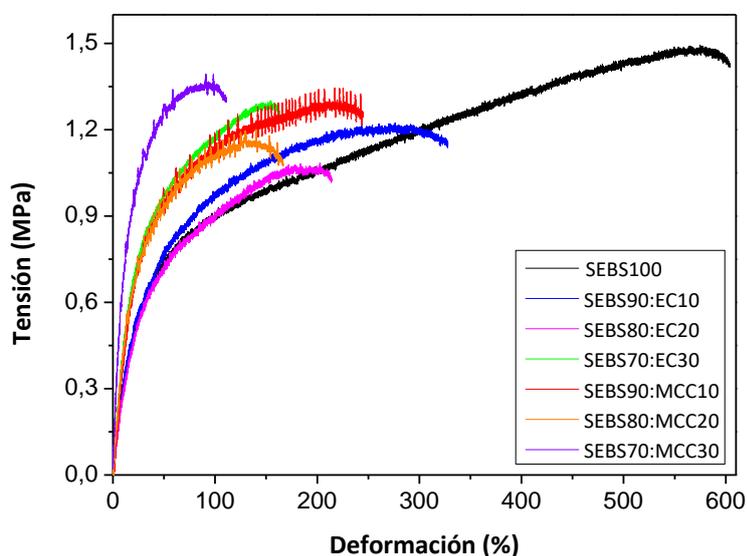


Figura 22. Propiedades mecánicas de los filmes de mezclas de SEBS con EC o MCC.

Por otro lado, en el caso del SEBS-g-MA (Figura 23), no se pudieron realizar los ensayos de tracción de la mezcla con EC con una concentración de esta de más de un 10 % debido a que, durante la separación del filme del substrato del vidrio, el filme sufrió una deformación irreversiblemente, de manera que visualmente el material pasó de ser transparente a opaco y blanco, así como a tener unas dimensiones

mayores. Por este motivo, únicamente se pudo realizar el ensayo del SEBS-g-MA90:EC10 ya que la deformación fue mínima, de un 1,4 %, mientras que en el resto de las muestras dicho estiramiento fue mayor de un 5 %. En la Tabla 5, si se compara la matriz de SEBS-g-MA pura con la que tiene EC, se observa que todos los parámetros decrecen, el módulo elástico disminuye de 477 a 352 MPa, la deformación máxima de 665 a 246 % y la tensión a rotura de 4,70 a 3,16 MPa. De este modo, al añadir EC se pudo comprobar que las propiedades mecánicas empeoraron considerablemente.

Por otra parte, con la adición de acetato de celulosa, es cierto que el módulo de Young decrece hasta 369 MPa, así como la tensión (3,29 MPa) y elongación a rotura (254 %) en el caso del SEBS-g-MA90:AC10 con respecto a la matriz de SEBS-g-MA pero en el resto, conforme se incrementa la cantidad de AC en la mezcla, la elongación a rotura y la tensión a rotura aumentan después de la anterior disminución. Mientras tanto, el módulo de Young de las mezclas de menor composición es parecida (369 y 384 MPa en las de 10 y 20 % en peso de EC), pero con la de SEBS-g-MA70:AC30 se distingue una gran disminución, con un valor de 226 MPa. Esto se debe a una mejor compatibilización entre el relleno y la matriz polimérica si se compara con los demás casos gracias a la polaridad de cada uno. El SEBS-g-MA es un compuesto polar y el AC es más hidrofóbico que la celulosa microcristalina al estar casi un 40 % los grupos hidroxilo sustituidos por el grupo acetato. A pesar de que la EC y el AC sean más hidrofóbico que la celulosa, dado que hay una mayor diferencia entre el SEBS-g-MA y la EC que el AC, el resultado es unas menores propiedades.

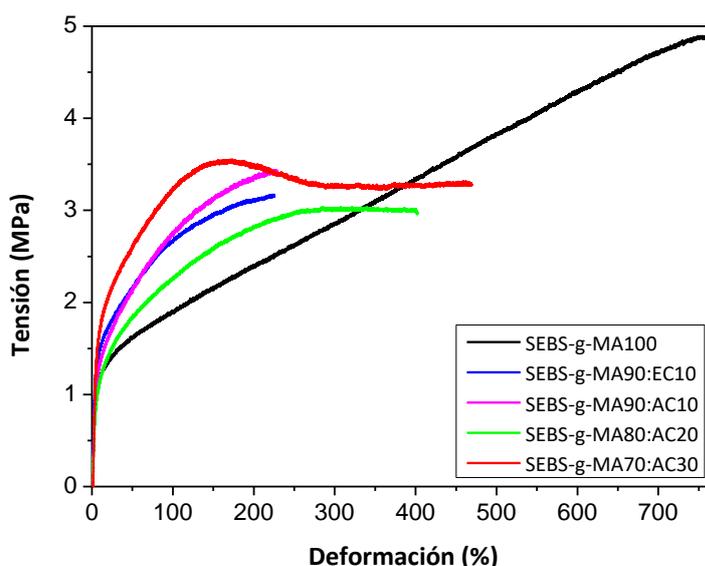


Figura 23. Propiedades mecánicas de los filmes de mezclas de SEBS-g-MA con EC o AC.

Se puede observar que la incorporación del anhídrido maleico en el SEBS modifica significativamente todos los valores relacionados con las propiedades mecánicas. El SEBS tiene un mayor módulo elástico, aunque una menor elongación y tensión a rotura que el SEBS-g-MA. En general, también se observa que la adición de celulosa a la matriz SEBS implica una disminución en la elasticidad, por tanto, el módulo de Young disminuye, así como la elongación a rotura.

De este modo, en general el aumento en el contenido de relleno causa una menor transferencia de la tensión entre la matriz y la celulosa. En particular, los aglomerados actúan como puntos de rotura debido a los defectos en la interfase originados por la pobre adhesión entre ambos componentes, por

lo que a medida que aumentan, las propiedades mecánicas disminuyen ^[76]. Además, generalmente la celulosa en sus diferentes formas reduce las características elastoméricas del SEBS y SEBS-g-MA, aunque el efecto es distinto en cada una de ellas. Por ejemplo, como se ha visto, la adición de EC tiene un mayor efecto negativo en el SEBS-g-MA que en el SEBS.

Tabla 5. Resultados de las propiedades mecánicas de las mezclas de SEBS y celulosa.

	Tensión a rotura (MPa)	Elongación a rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
SEBS100	1,56 ± 0,12	600 ± 40	4104 ± 395
SEBS90:EC10	1,17 ± 0,05	309 ± 31	3708 ± 196
SEBS80:EC20	0,95 ± 0,18	202 ± 30	3623 ± 102
SEBS70:EC10	1,14 ± 0,10	140 ± 27	2391 ± 155
SEBS90:MCC10	1,17 ± 0,12	239 ± 34	2384 ± 85
SEBS80:MCC20	1,07 ± 0,02	167 ± 4,5	2077 ± 131
SEBS70:MCC30	1,04 ± 0,12	127 ± 17	1135 ± 41
SEBS-g-MA100	4,70 ± 0,58	665 ± 103	477 ± 83
SEBS-g-MA90:EC10	3,16 ± 0,06	246 ± 16	352 ± 10
SEBS-g-MA80:EC20	-	-	-
SEBS-g-MA70:EC30	-	-	-
SEBS-g-MA90:AC10	3,29 ± 0,07	254 ± 28	369 ± 70
SEBS-g-MA80:AC20	3,08 ± 0,10	361 ± 53	384 ± 48
SEBS-g-MA70:AC30	3,34 ± 0,22	463 ± 10	226 ± 22

4.1.4. Propiedades térmicas

4.1.4.1. DSC

Las propiedades térmicas del copolímero de bloque y las mezclas con celulosa fueron analizadas mediante DSC en un único barrido de calentamiento y los resultados de cada muestra se muestran en las Figuras 24-27 y en la Tabla 6 se indican los diferentes parámetros de interés. En particular, se investigaron los principales sucesos térmicos como son la temperatura de transición vítrea (T_g) y los picos endotérmicos o exotérmicos.

La incorporación de celulosa en la matriz prácticamente no origina un cambio en la temperatura de transición vítrea del bloque blando del SEBS (etileno-butileno), que aparece a unos -55 °C ^[69,77], lo que demuestra su inmiscibilidad, como se puede observar en las curvas DSC de SEBS:EC (Figura 24) y SEBS:MCC (Figura 25). Cabe destacar que dicha T_g apenas cambia con la composición de la muestra. En caso de una miscibilidad completa entre ambos polímeros, aparecería únicamente una T_g debida al nuevo compuesto. La T_g del bloque de estireno, es decir, de la fase dura, es prácticamente

imperceptible, como ocurre a menudo, aunque en la bibliografía se indica que aparece en torno a 80-100 °C [78].

En cambio, la adición de celulosa, en función del tipo de esta, sí que varía el resto de las temperaturas características del material. Por una parte, el pico endotérmico que aparece a una temperatura de 67 °C en la curva del SEBS debido a la relajación del bloque elastomérico [69,77], se desplaza a menores temperaturas, independientemente de la agregación de EC o de MCC. Sin embargo, debido al pico endotérmico a una temperatura de unos 80 °C correspondiente al MCC, que aumenta de tamaño conforme la cantidad de este es mayor, ocurre un solapamiento entre ambos picos, por lo que el pico del SEBS se observa en forma de hombro. Además, la T_g de la EC prácticamente no se diferencia puesto que aparece a una temperatura similar al pico endotérmico del SEBS.

Por otra parte, aparecen otros picos relacionados con las celulosas adicionadas. En el caso de la EC, a altas temperaturas se pueden observar varios cambios en la pendiente que se hacen más notables cuanto más EC hay presente. Se trata de dos picos, el primero endotérmico y el segundo exotérmico. El pico endotérmico se corresponde con una degradación oxidativa, por lo que, a pesar de la atmósfera de nitrógeno durante el experimento, una cantidad muy baja de oxígeno puede haber causado dicha degradación. El pico exotérmico se le atribuye a la fusión de los microcristales de la EC [79]. En el caso de la MCC, aparece un segundo pico endotérmico a unos 125 °C. A medida que la mezcla de SEBS y MCC es más rica en MCC, dicho pico se desplaza a temperaturas superiores, hasta unos 150 °C. Este pico se atribuye a la deshidratación. También aparece este pico en la mayoría de los termogramas ya que la celulosa se trata de un biopolímero higroscópico, aunque la MCC es la que más presencia de agua tiene por sus grupos hidroxilo. [80]

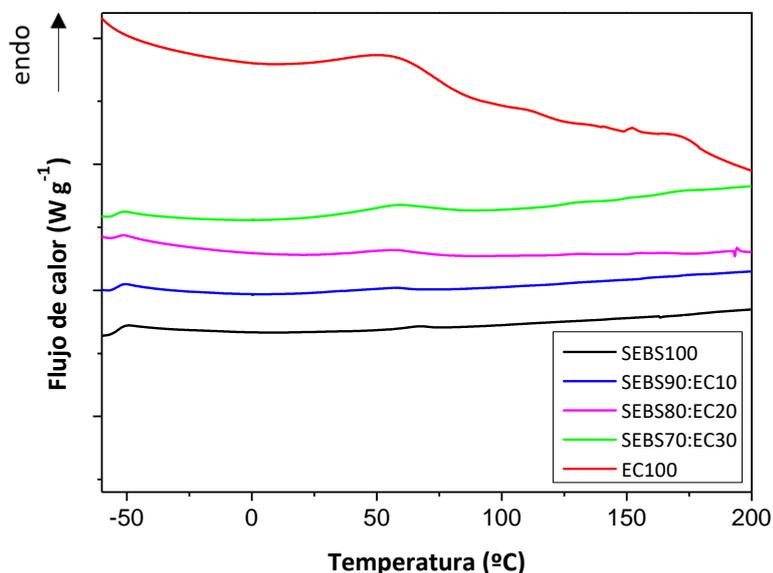


Figura 24. Curva DSC de los filmes de SEBS:EC.

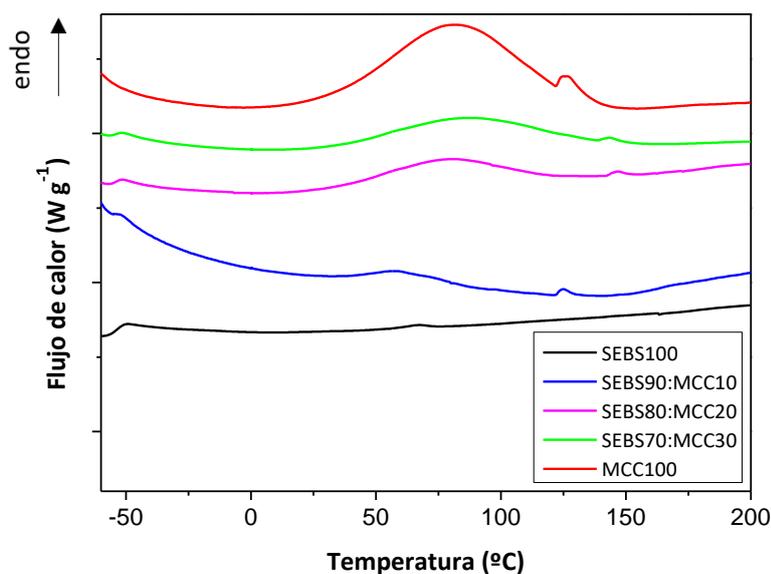


Figura 25. Curva DSC de los filmes de SEBS:MCC.

También se observa en las curvas DSC diferencias significativas entre el SEBS y el SEBS funcionalizado con anhídrido maleico ya que en este último aparecen nuevas temperaturas características. La T_g del bloque blando es más difícil de distinguir. Además de observarse el pico endotérmico a unos 60 °C (algo menor que con el SEBS), que se aprecia peor conforme la cantidad de EC (Figura 26) y AC (Figura 27) aumenta debido al solapamiento con temperaturas de transición se observa que a una temperatura algo menor, a unos 40 °C, aparece un nuevo pico endotérmico debido al anhídrido maleico injertado en el SEBS. En las mezclas con EC y AC ocurre de manera similar que con la matriz del SEBS, los picos característicos apenas se visualizan en las mezclas mientras que la T_g del bloque duro del SEBS-g-MA se observa a unos 130 °C, algo más elevado que en el SEBS.

Asimismo, se puede observar que la adición de celulosa en la matriz polimérica implica un aumento en las entalpías (Tabla 6). Sin embargo, en los casos en los que hay un solapamiento es imposible hacer una separación, por lo que la entalpía es la suma de varias de procesos diferentes (el pico endotérmico del SEBS y SEBS-g-MA se encuentran solapados con la T_g de EC y AC y con la T_m de MCC).

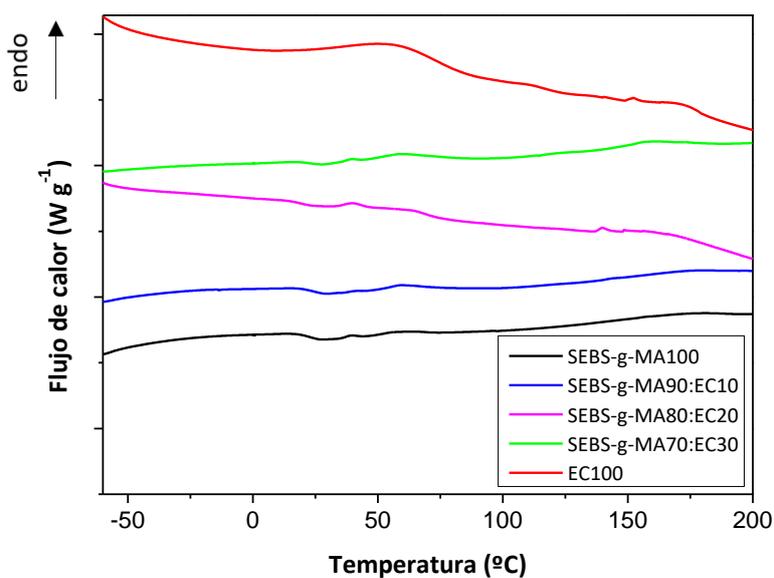


Figura 26. Curva DSC de los filmes de SEBS-g-MA:EC.

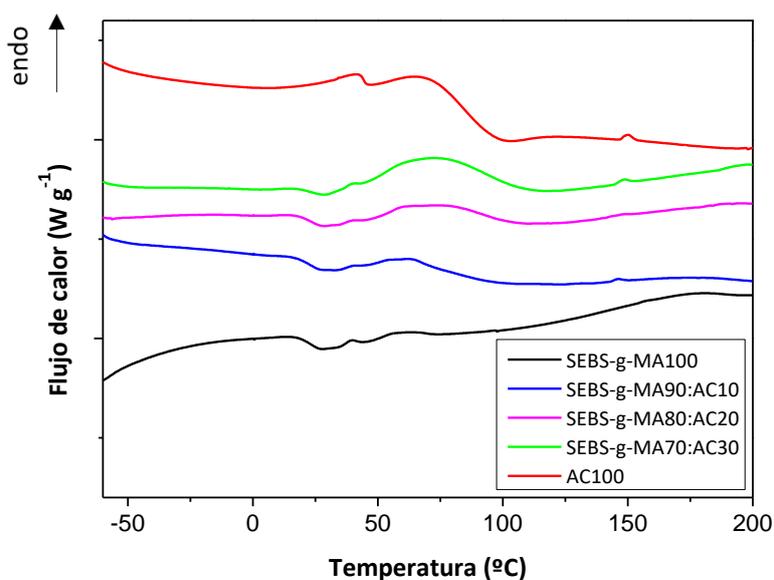


Figura 27. Curva DSC de los filmes de SEBS-g-MA:AC.

Tabla 6. Valores de los parámetros más característicos obtenidos a partir de las curvas DSC.

	Tg_1 (°C)	Tg_2 (°C)	Tm_1 (°C)	ΔH_1 (J g ⁻¹)	Tm_2 (°C)	ΔH_2 (J g ⁻¹)
SEBS100	-54,1	80-100 ^[78]	66,7	0,5	-	-
SEBS90:EC10	-56,9	N/A	57,9	0,6	-	-
SEBS80:EC20	-53,5	N/A	58,0	1,9	-	-
SEBS70:EC30	-54,5	N/A	58,7	3,5	-	-
SEBS90:MCC10	-54,4	N/A	59,3	4,9	-	-
SEBS80:MCC20	-55,4	N/A	78,6	23,4	-	-
SEBS70:MCC30	-53,7	N/A	85,4	31,8	-	-
SEBS-g-MA100	-52,9	130,1	39,6	0,3	57,5	0,5
SEBS-g-MA90:EC10	-52,9	135,0	40,6	0,1	59,4	0,3

SEBS-g-MA80:EC20	-51,5	126,0	40,0	0,8	64,0	0,5
SEBS-g-MA70:EC30	-53,5	128,8	39,2	0,3	59,6	1,3
SEBS-g-MA90:AC10	-51,0	130,1	40,0	0,1	63,5	2,3
SEBS-g-MA80:AC20	-49,7	N/A	39,8	0,2	58,8	1,4
SEBS-g-MA70:AC30	-50,0	N/A	39,3	0,2	72,8	11,7
EC100	57,3	-	N/A	N/A	-	-
AC100	84,5	-	N/A	N/A	-	-
MCC100	N/A	-	81,9	49,5	-	-

N/A=no disponible

4.1.4.2. TGA

Las muestras se analizaron mediante termogravimetría TGA con el fin de estudiar la estabilidad térmica y obtener información sobre la degradación de estas. En las Figuras 28-31 se recogen las curvas TGA donde se muestra la pérdida de peso frente a la temperatura. Además, a partir de la primera derivada de la pérdida de peso (DTG) se determina la velocidad de dicha pérdida, que permite obtener la curva DTG donde se consigue diferenciar más claramente cada proceso de degradación puesto que se observa en forma de pico en lugar de una bajada de peso. Los resultados obtenidos a partir de estas curvas permiten determinar diferentes parámetros térmicos que quedan recogidos en la Tabla 7.

En todas las curvas se detecta claramente la presencia de diferentes procesos, donde inicialmente, a temperaturas bajas, existe una pequeña pérdida de peso que se debe a la eliminación de los compuestos volátiles, como por ejemplo el agua residual, que puede estar presente en los filmes. A continuación, el comportamiento es diferente según las muestras. En particular, si se compara el SEBS con el funcionalizado, la degradación de los filmes se inicia a mayores temperaturas, a una temperatura del 10 % de pérdida del peso ($T_{10\%}$) de 409 °C en el caso del SEBS y a una temperatura algo menor en el caso del SEBS-g-MA, a 349 °C. Esto indica que la presencia del anhídrido maleico injertado en el copolímero disminuye la temperatura de descomposición y, por tanto, la estabilidad térmica.

Además, se puede distinguir que en la muestra del SEBS hay una única etapa de degradación en el intervalo de 350 a 480 °C mientras que en el SEBS-g-MA hay dos, una entre 225 y 380 °C y la otra entre 380 y 500 °C. A pesar de ello, esta última es la principal ya que es en la que ocurre la mayoría de pérdida de peso del copolímero.

Por otro lado, en el caso de las celulosas puras se observa una única etapa de degradación. Esta etapa y la pérdida de peso está atribuida a la descomposición de la cadena polimérica anhidroglucosa, es decir, a la ruptura de los enlaces β -1,4 glucosídicos que mantienen unidas a las unidades de glucosas, seguida de la descomposición primaria de compuestos volátiles y deshidratados. Por lo tanto, engloba los procesos de deshidratación, descarboxilación, despolimerización y descomposición. Finalmente, la pequeña pérdida de peso a más altas temperaturas se debe a la carbonización, que termina con la formación de un residuo ^[81-83]. La celulosa microcristalina comienza el proceso de degradación a $T_{10\%}$ de 310 °C mientras que con la sustitución de los grupos OH en la etilcelulosa y acetato de celulosa empieza a temperaturas algo superiores, aproximadamente 320 °C. Sin embargo, los tres tipos de celulosas terminan dicho proceso a unos 450 °C.

En los filmes compuestos por el copolímero y la celulosa se distinguen varias etapas de degradación debido a su diferente composición, aunque de forma general se observan efectos similares en todas las curvas, indistintamente de la celulosa utilizada. En cuanto a la composición de SEBS:celulosa (Figuras 28-29), la primera etapa de degradación se le atribuye a la celulosa (etilcelulosa o celulosa microcristalina) y aparece en el intervalo de 300 a 370 °C, y la segunda etapa está relacionada con la degradación del copolímero de bloque y aparece en el intervalo de 370 a 490 °C.

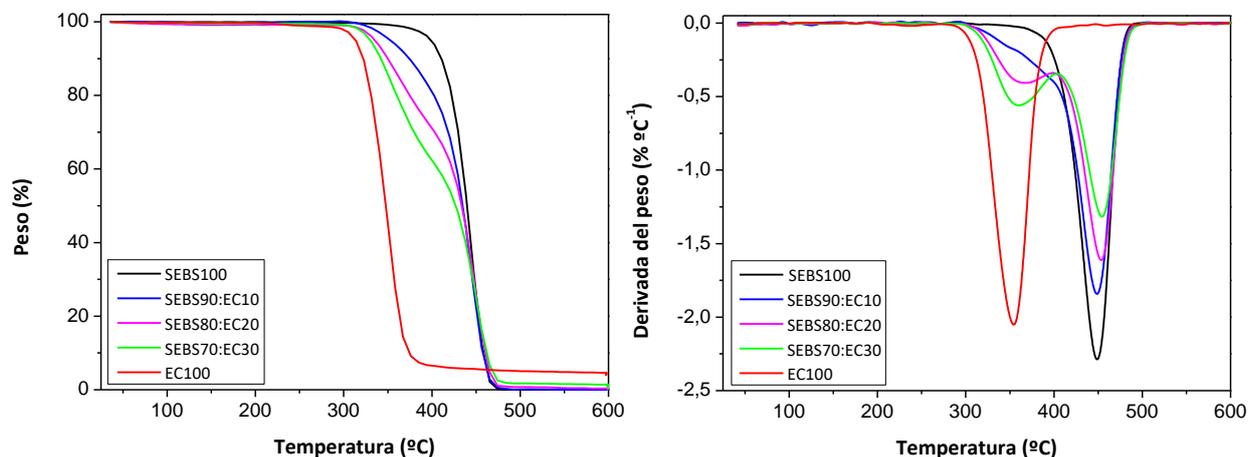


Figura 28. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS:EC.

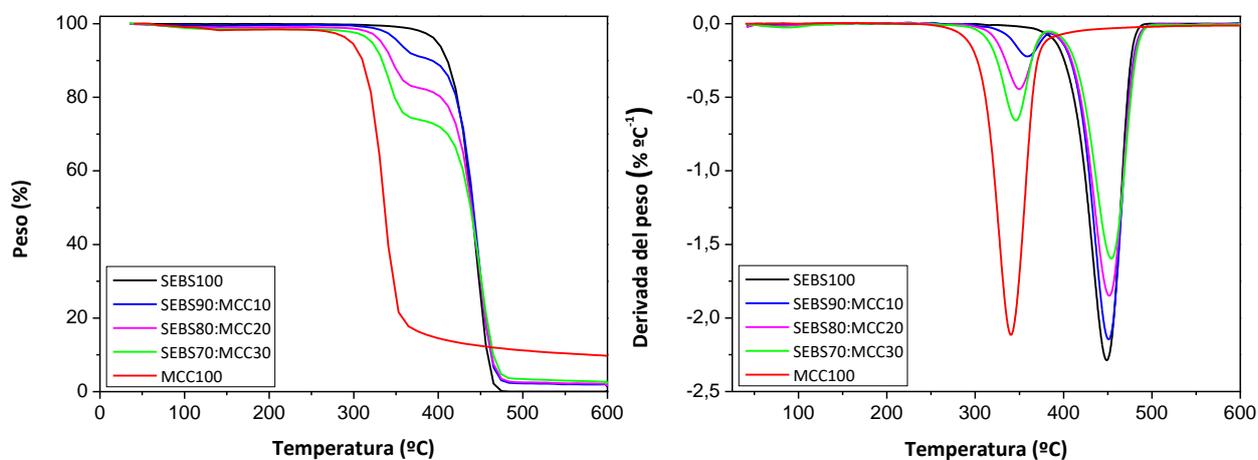


Figura 29. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS:MCC.

Por otro lado, respecto a la mezcla SEBS-g-MA:celulosa (Figuras 30-31), aparecen tres etapas de degradación. La primera de ellas aparece en el rango de 230 a 330 °C como una ligera pérdida de peso que se debe a la degradación del anhídrido maleico a -COOH [84,85], la segunda etapa que comienza a 330 °C y finaliza a 400 °C y se debe a la celulosa presente, EC o AC, y finalmente la tercera etapa en el intervalo de 400 a 500 °C es debida a la descomposición del SEBS. Las dos primeras etapas se encuentran ligeramente superpuestas, por lo que a medida que aumenta la cantidad de celulosa en las mezclas, la primera etapa comienza a ser menos visible.

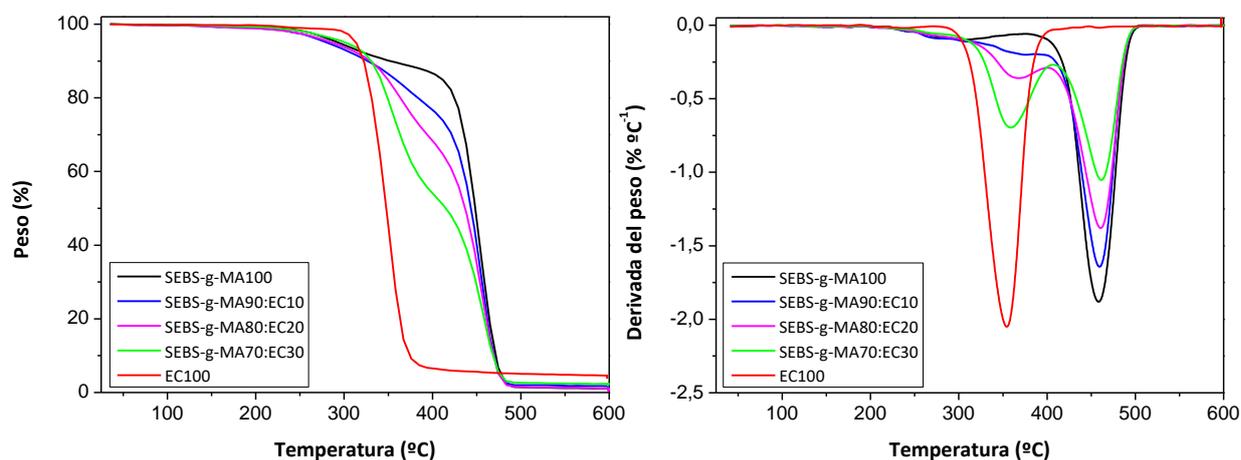


Figura 30. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS-g-MA:EC.

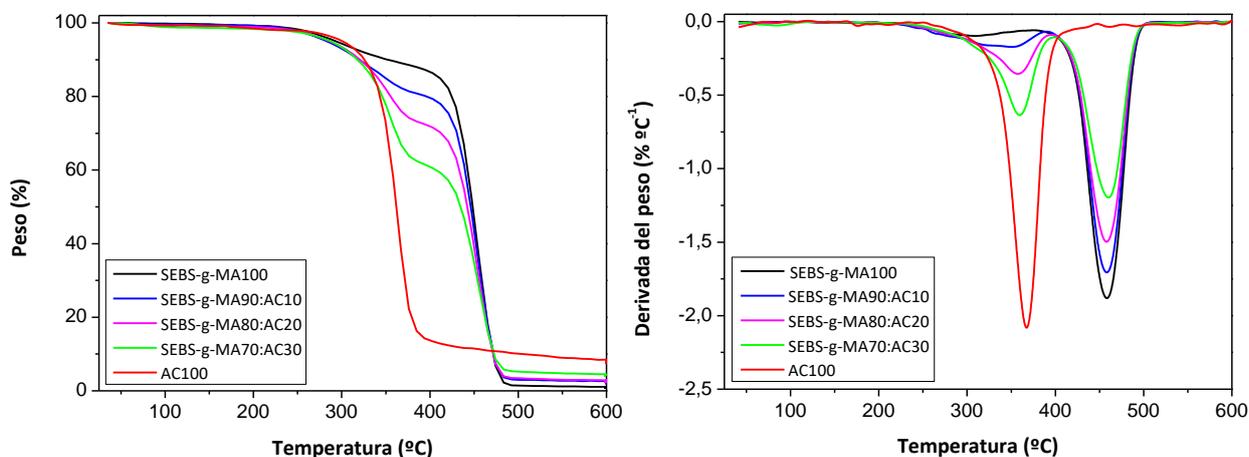


Figura 31. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los filmes SEBS-g-MA:AC.

En cuanto a la temperatura máxima de degradación ($T_{m\acute{a}x}$) de las muestras, que es el punto de inflexión de la curva DTG, donde la velocidad de degradación es máxima ($V_{m\acute{a}x}$), apenas hay diferencia en la temperatura del SEBS con respecto al funcionalizado (447 y 456 °C, respectivamente), siendo algo mayor este último, así como la cantidad de residuo final gracias al anhídrido maleico injertado, pero con una menor velocidad máxima de degradación. Algo similar sucede con la etilcelulosa y el acetato de celulosa, donde la EC tiene una $T_{m\acute{a}x}$ de degradación ligeramente menor que el AC (358 y 367 °C, respectivamente) pero prácticamente la misma velocidad de degradación. Sin embargo, su principal diferencia es la cantidad de residuo carbonizado que permanece tras la finalización del ensayo, cuyo

valor es el doble en el AC. En cambio, con la celulosa microcristalina ocurre que la $T_{máx}$ de degradación es algo inferior, con un valor de 341 °C, mientras que su cantidad de residuo final es mayor, 9,89 %, causado por la mayor presencia de región cristalina ^[51,86].

En cuanto a las mezclas de copolímero y celulosa, se puede observar que, a medida que la cantidad de celulosa aumenta, el residuo final también. En cambio, la estabilidad térmica disminuye como consecuencia de la menor temperatura de degradación de la celulosa. Esto se comprueba también con las temperaturas de degradación del 10 y 50 % de pérdida de muestra, aunque no altera prácticamente el comienzo de la degradación ni la $V_{máx}$ de la primera etapa de degradación del SEBS-g-MA. Sin embargo, sí altera la $V_{máx}$ en el resto de etapas. En la primera etapa del SEBS:celulosa y la segunda del SEBS-g-MA:celulosa aumenta con el incremento de la celulosa mientras que en la última etapa disminuye. Además, las $T_{máx}$ de la última etapa apenas varían ya que aparecen como máximo a unos 10 °C de diferencia respecto al material puro, pero las $T_{máx}$ correspondientes a la celulosa difieren significativamente, especialmente en SEBS-g-MA90:EC10 y SEBS-g-MA90:AC10, en las que se eleva aproximadamente 20 °C en comparación con la celulosa pura.

El tipo de celulosa también influye algunos aspectos. En los filmes compuestos por SEBS se observa mejor este fenómeno que en los de SEBS-g-MA ya que, en estos últimos se reduce también la estabilidad, pero se mantiene generalmente la $T_{10\%}$ sin demasiados cambios en las diferentes composiciones. En la formulación con menor EC la estabilidad térmica disminuye considerablemente, pero a medida que aumenta su cantidad, esta comienza a estabilizarse. Mientras tanto, con el MCC no ocurre lo mismo. La adición de MCC tiene una menor influencia a bajas concentraciones, pero a medida que la concentración aumenta, la estabilidad térmica disminuye considerablemente.

Tabla 7. Parámetros obtenidos a partir de las curvas TGA de los diferentes materiales.

	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	1ª etapa		2ª etapa		3ª etapa		Residuo final (% en peso)
			$T_{máx}$ (°C)	$V_{máx}$ (% °C ⁻¹)	$T_{máx}$ (°C)	$V_{máx}$ (% °C ⁻¹)	$T_{máx}$ (°C)	$V_{máx}$ (% °C ⁻¹)	
SEBS100	409	440	-	-	-	-	447	-2,39	0
SEBS90:EC10	373	434	-	-	358	-0,18	447	-1,92	0
SEBS80:EC20	350	440	-	-	367	-0,41	456	-1,70	0
SEBS70:EC30	342	445	-	-	358	-0,57	456	-1,38	0,64
SEBS90:MCC10	388	441	-	-	358	-0,24	447	-2,19	1,54
SEBS80:MCC20	345	440	-	-	349	-0,49	456	-1,89	1,76
SEBS70:MCC30	332	438	-	-	349	-0,70	456	-1,68	2,34
SEBS-g-MA100	349	449	314	-0,10	-	-	456	-1,92	0,85
SEBS-g-MA90:EC10	326	443	305	-0,11	376	-0,20	456	-1,67	1,07
SEBS-g-MA80:EC20	328	437	305	-0,10	367	-0,36	465	-1,40	0,48
SEBS-g-MA70:EC30	329	413	305	-0,10	358	-0,71	465	-1,09	1,89

SEBS-g-MA90:AC10	319	445	296	-0,12	350	-0,17	456	-1,75	2,07
SEBS-g-MA80:AC20	319	442	305	-0,14	359	-0,37	456	-1,55	2,35
SEBS-g-MA70:AC30	318	434	296	-0,12	358	-0,67	465	-1,21	4,12
EC100	321	347	-	-	358	-2,11	-	-	4,07
MCC100	311	337	-	-	341	-2,36	-	-	9,89
AC100	325	316	-	-	367	-2,25	-	-	7,67

4.1.5. Propiedades eléctricas

A través de la medición de las propiedades eléctricas se consiguen analizar los cambios eléctricos que sufre cualquier tipo de material en función de modificaciones químicas, variación de la frecuencia y temperatura o de la composición. Los materiales conductores están teniendo un gran interés científico debido a la demanda de nuevas tecnologías para desarrollar dispositivos electrónicos, sensores, etc. Por este motivo, materiales como por ejemplo la celulosa son prometedores no solo por su conductividad, sino también por su resistencia, rigidez, renovabilidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad^[87,88]. En este sentido, a continuación, se analizará el efecto que tienen los diferentes precursores de celulosa utilizados en este trabajo en los polímeros SEBS y SEBS-g-MA en las propiedades dieléctricas, intentando relacionar dichas propiedades con la composición y tipo de precursor.

En la Figura 32 se muestra la evolución de la constante dieléctrica y en la Figura 33 de la tangente de pérdidas con la frecuencia para todas las muestras desarrolladas. Como se observan en las gráficas, los valores de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas varían de forma diferente en todo el rango de frecuencias. A frecuencias bajas hay fluctuaciones en ambos parámetros, pero a medida que se aumenta la frecuencia, las medidas tienden a ser constantes. Estas fluctuaciones son características de los materiales heterogéneos debido a la polarización interfacial, conocida como efecto Maxwell Wagner. La causa principal son los grupos hidroxilos presentes ya que tienen una mayor sensibilidad a la variación de la frecuencia. La polarización está relacionada con la acumulación de cargas libres que actúan como dipolos en las interfases y tiene un efecto importante en las propiedades dieléctricas de los composites.

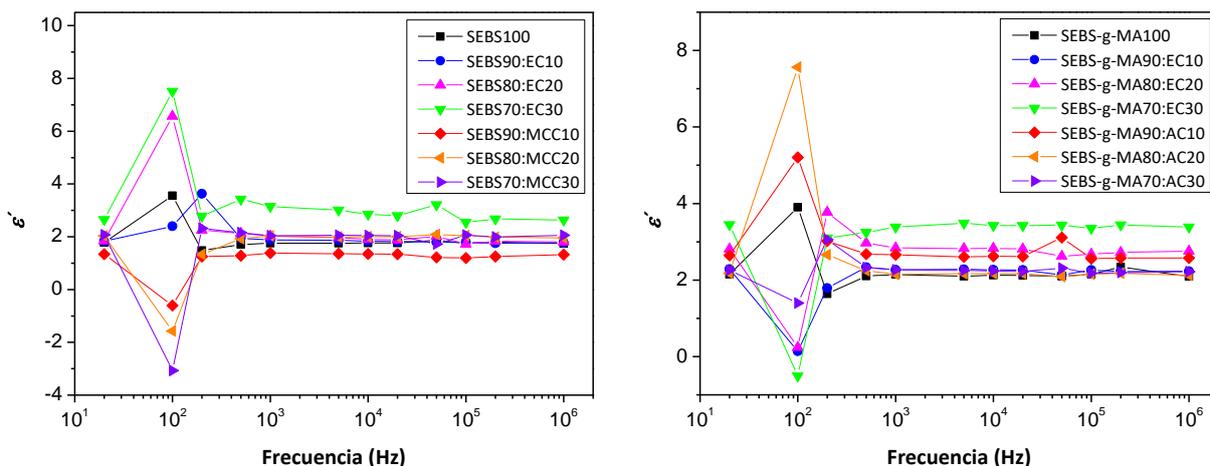


Figura 32. Evolución de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para los films de SEBS (izquierda) y de SEBS-g-MA (derecha).

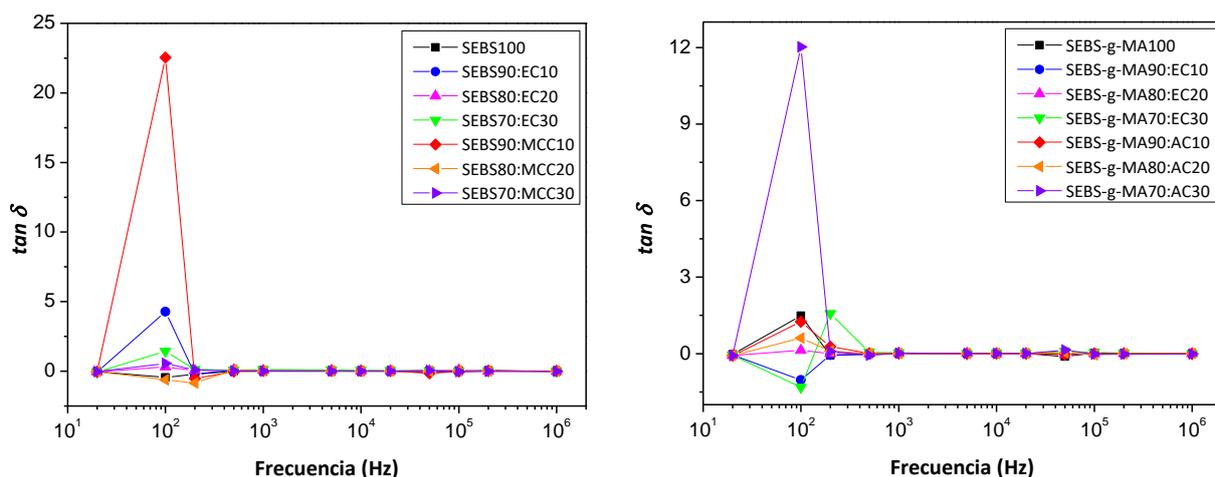


Figura 33. Evolución de la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para los films de SEBS (izquierda) y de SEBS-g-MA (derecha).

Para evidenciar la influencia de los precursores de celulosa, en la Figura 33 se comparan los valores de la constante dieléctrica (izquierda) y la tangente de pérdidas (derecha) a la frecuencia de 20000 Hz. En todas las muestras, la permitividad dieléctrica incrementa su valor conforme el contenido de relleno de celulosa aumenta, y esto tiene como consecuencia que el factor de disipación dieléctrico también aumente. Mayormente, dicho aumento aparece con una relación lineal, a excepción de varios casos. Uno de ellos es respecto a la tangente, donde el SEBS90:MCC10 tiene un valor superior al resto de mezclas SEBS:MCC. El otro caso es respecto a ϵ' , donde el SEBS-g-MA90:AC10 tiene un valor superior al resto de mezclas SEBS-g-MA:AC, mientras que con el SEBS90:MCC10 ocurre lo contrario, un valor inferior. Esto puede deberse a alguna heterogeneidad y aglomerados presentes. ^[87]

Cabe destacar que un mayor contenido de grupos hidroxilos provoca un aumento de la polarización dipolar y la constante dieléctrica, aunque este último efecto no es tan notable. Esto ocurre ya que la constante dieléctrica está relacionada con la polarizabilidad del polímero, siendo baja para moléculas apolares y relativamente alta para moléculas polares. Los polímeros polares tienen momentos dipolares permanentes, por lo que cuando son sometidos a un campo eléctrico se orientan y no únicamente se forman dipolos inducidos como en el caso de los apolares. Los polares son capaces de almacenar una mayor cantidad de energía eléctrica que los no polares. Esto es lo que sucede con la celulosa, un polímero polar, y el SEBS, un polímero apolar. [87,89]

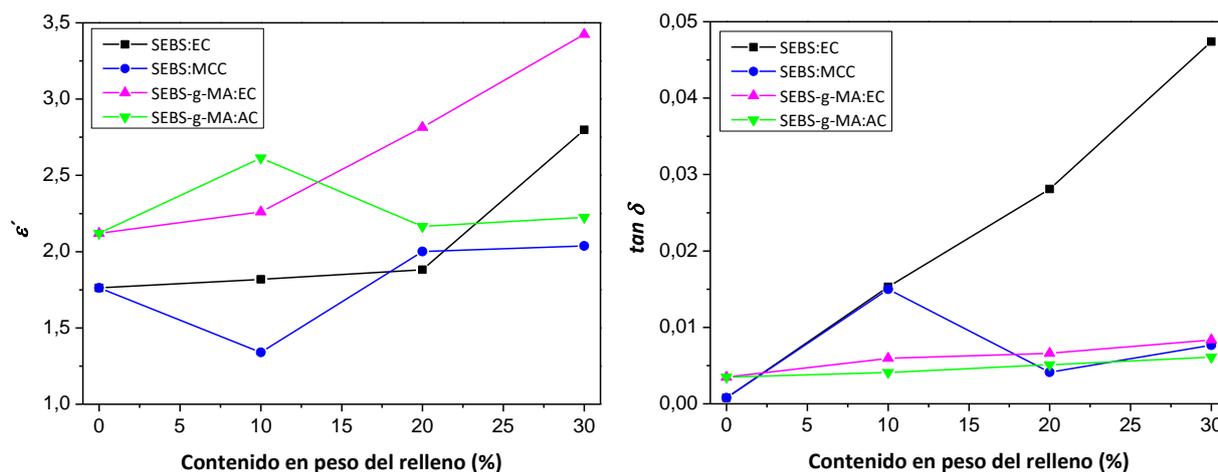


Figura 34. Variación de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas de los filmes en función de la composición.

Posteriormente, se calculó la conductividad eléctrica AC, y los resultados se muestran en la Figura 35. Como era de esperar, el SEBS que se caracteriza por ser un polímero aislante presenta una conductividad eléctrica de $2,24 \cdot 10^{-12}$ S/m y el SEBS-g-MA de $2,08 \cdot 10^{-12}$ S/m. Los polímeros, como compuestos orgánicos que son, tienen la característica de una conductividad muy pequeña, casi nula en comparación con la de los metales, o lo que es lo mismo, tienen una resistividad elevada.

Por otro lado, se observa que las blendas tienen un comportamiento muy similar a una baja concentración de celulosa (10 %), algo mayor que la matriz pura, a excepción del MCC, que su aumento es bastante mayor. Esta gran diferencia puede deberse a la mayor cristalinidad del MCC en comparación con EC y AC. [89]

En cambio, con el siguiente incremento de celulosa en la matriz, los comportamientos de cada film difieren notablemente. La conductividad aumenta en las muestras de SEBS:MCC y el SEBS-g-MA:EC, siendo mayor en la primera, mientras que disminuye ligeramente en SEBS-g-MA:AC y algo más en SEBS:EC. En esta última se esperaría el resultado contrario, es decir, que hubiera un aumento en la conductividad puesto que en el siguiente incremento del contenido de celulosa la conductividad aumenta considerablemente. La subida de la conductividad conforme la concentración de celulosa aumenta se debe a que el área total interfacial de SEBS y celulosa aumenta, causando un aumento de la carga interfacial, por lo que la polarización interfacial y la constante son mayores. [90]

Finalmente, en el resto de muestras con un 30 % de contenido de celulosa, la conductividad decae. Esto indica el valor máximo de conductividad que puede llegar a poseer el film con cada composición. Además, dado la naturaleza higroscópica de la celulosa, la humedad presente en el filme puede llegar a influir en las medidas realizadas ya que aumenta la conductividad, así como otras impurezas también pueden causar este efecto. Esta presencia del agua está relacionada con la porosidad y cristalinidad.^[91]

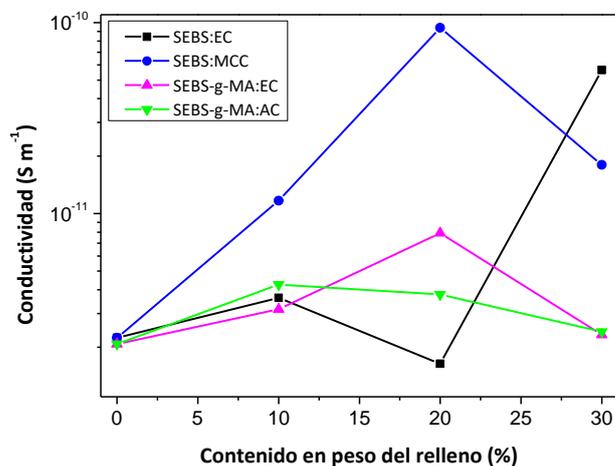


Figura 35. Conductividad eléctrica AC de los filmes en función de la composición.

4.2. Procedimiento y caracterización de celulosa a partir de biomasa

Por otro lado, se trató de sintetizar etilcelulosa extraída a partir de dos biomásas, mazorca y chopo. Para ello, se siguió un proceso de extracción de celulosa y se optimizó y después se trató de funcionalizar la celulosa extraída a etilcelulosa. Los resultados que se muestran son los termogramas TGA/DTG y espectros FTIR de la extracción y funcionalización de la celulosa.

4.2.1. Extracción de celulosa

4.2.1.1. Procedimiento seguido

La determinación de la mejor extracción es función de la pureza del producto obtenido y de un mayor rendimiento. Para ello, se deben examinar los TGA y DTG de los productos con el fin de estudiar la degradación térmica. La extracción es mejor conforme se estrecha el pico de la derivada y el comienzo de degradación ocurre a mayor temperatura (ya que la pérdida de peso de la biomasa comienza a menores temperaturas).

En primer lugar, a partir de la biomasa sin moler se analizaron los primeros resultados. Como se observa en la Figura 36, en los resultados de la mazorca no aparecía un único pico en la derivada, sino que se observaron dos picos superpuestos. Esto significa que la calidad de la extracción fue baja. En el caso del chopo, sí que se observó un solo pico (Figura 37), pero debido a la anchura del pico y a la cola que aparecía al inicio y al final, se continuó con la optimización del proceso. De esta forma, se vio que los resultados de la mazorca eran menos prometedores que los del chopo, habiendo realizado las extracciones en las mismas condiciones. Por ello, se decidió centrar el estudio en una sola biomasa, en

el chopo, para obtener la mejor extracción posible de la celulosa. A pesar de esto, con los resultados obtenidos se pudo determinar el procedimiento a seguir: el primer paso la extracción alcalina y el segundo el blanqueo al 3,75 % (los resultados de NaOH + H₂O₂ (3,75 %) eran mejores que H₂O₂ (3,75 %) + NaOH y similares a H₂O₂ (8,00 %) + NaOH).

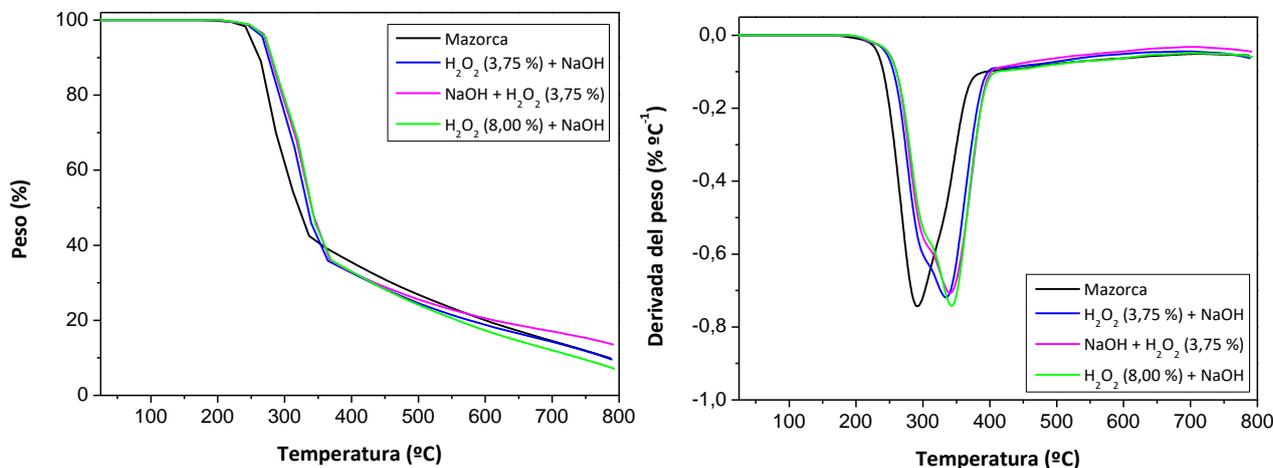


Figura 36. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de celulosa a partir de la mazorca donde se compara la mazorca, la extracción con blanqueo con H₂O₂ al 3,75 % y posterior extracción alcalina, la extracción alcalina y posterior blanqueo con H₂O₂ al 3,75 % y la extracción con blanqueo al 8,00 % seguido de la extracción

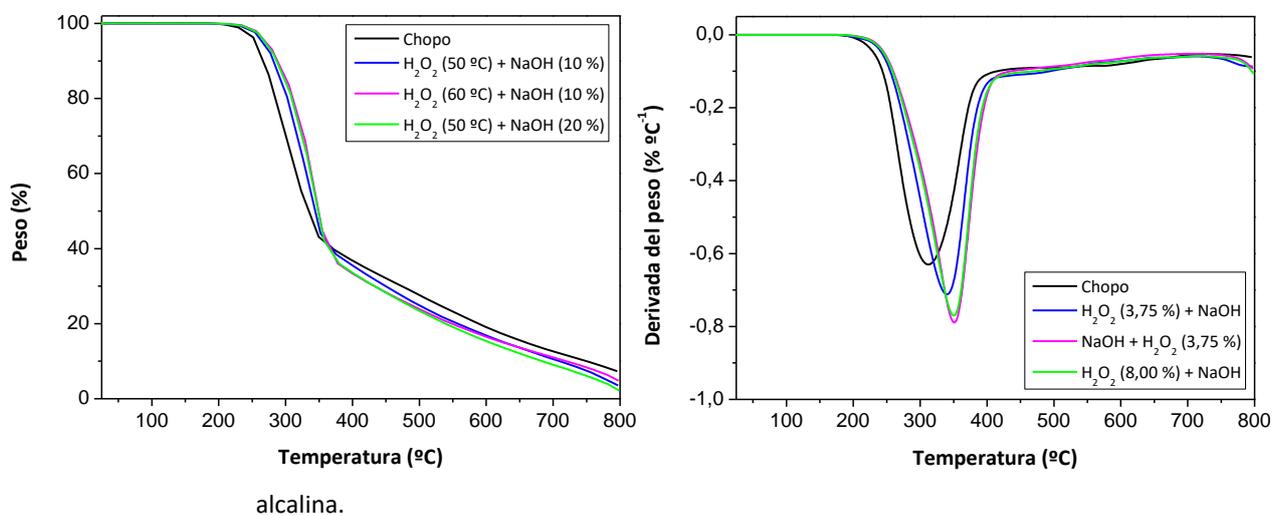


Figura 37. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de celulosa a partir del chopo donde se compara el chopo, la extracción con blanqueo con H₂O₂ al 3,75 % y posterior extracción alcalina, la extracción alcalina y posterior blanqueo con H₂O₂ al 3,75 % y la extracción con blanqueo al 8,00 % seguido de la extracción alcalina.

Tras la molienda del chopo los resultados fueron similares a los anteriores. En las gráficas que aparecen a continuación (Figura 38) se observa que los picos tienen una cola significativa en el comienzo de degradación, lo que significa que permanecen componentes remanentes de la materia prima como son hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa tiene un punto de degradación máximo a menores temperaturas y la lignina a algo mayores, como queda reflejado en la gráfica de la derivada. Sin

embargo, dada la variada composición, la degradación sucede en un amplio rango de temperaturas. Cabe destacar que el pico de degradación se desplaza hacia la derecha tras la extracción. Esto ocurre gracias a la cristalinidad ya que el chopo contiene una mezcla de compuestos mientras que tras la extracción se eliminan la mayoría de los componentes no deseados y parte de las zonas amorfas de la celulosa.

Aun habiendo realizado la extracción con sosa a condiciones más drásticas como son la mayor temperatura y la mayor concentración, el perfil de la curva es prácticamente igual. De esta forma, cambiando de agente oxidante finalmente se consiguió una extracción de celulosa aceptable.

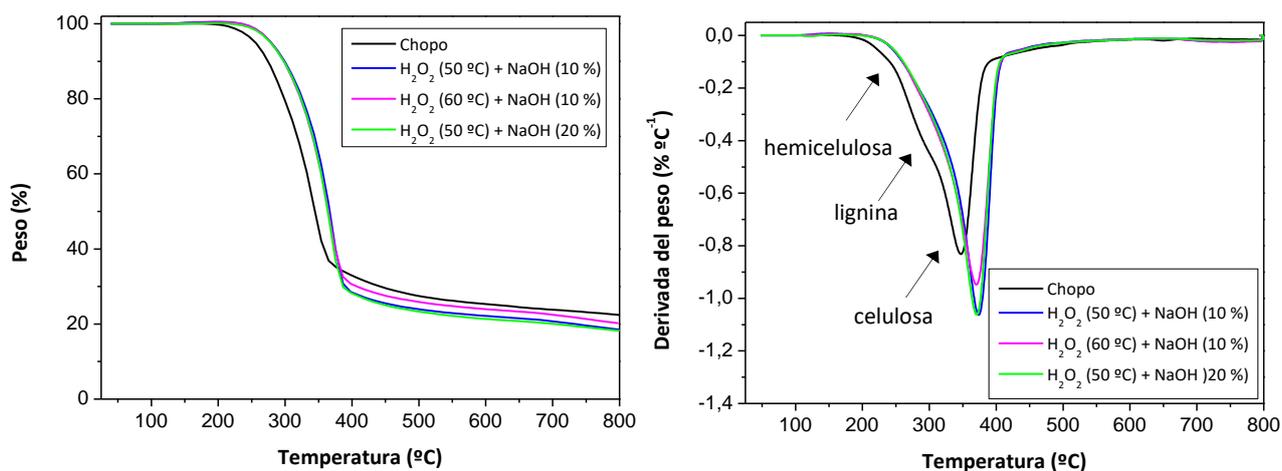


Figura 38. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se comparan el chopo, la extracción con blanqueo a 50 °C y posterior extracción alcalina al 10 %, la extracción alcalina al 10 % y posterior blanqueo a 60 °C y el blanqueo a 50 °C seguido de la extracción alcalina al 20 %.

4.2.1.2. Procedimiento optimizado

En la Figura 39 se observa que con clorito de sodio como agente blanqueante el resultado de la degradación difiere sustancialmente en función del orden de las etapas. En el TGA de los intermedios (Figura 39 derecha) se ve que la extracción alcalina purifica en mayor medida la celulosa. Sin embargo, después de la segunda etapa (Figura 39 izquierda) apenas hay cambios significativos en su producto correspondiente mientras que la etapa de blanqueo facilita la posterior eliminación de la hemicelulosa durante la extracción alcalina. Es por ello que en el caso de clorito de sodio la primera etapa debe ser la del blanqueo.

Además, se puede observar que el pico de la derivada es más estrecho en comparación con los resultados anteriores, lo que hace una mejor separación y eliminación de componentes indeseables. En este caso, se realizó la extracción a diferentes temperaturas y se concluyó que dicho parámetro no afectaba especialmente ya que el perfil de las curvas es idéntico. Sí es cierto que las derivadas son algo diferentes pero el punto de degradación es el mismo. Además, la cantidad de residuo que queda al finalizar el análisis tiene un valor por debajo al 20 %. El orden de mayor a menor porcentaje sigue el orden inverso de las temperaturas de las extracciones, es decir, el mayor residuo corresponde a la menor temperatura (50 °C) mientras que la menor a la mayor temperatura (90 °C). Estos resultados se

deben a que una mayor temperatura de extracción ayuda a mejorar algo el proceso, aunque también facilita la degradación durante la extracción y, por tanto, pérdida del producto, pero apenas se observan diferencias significativas.

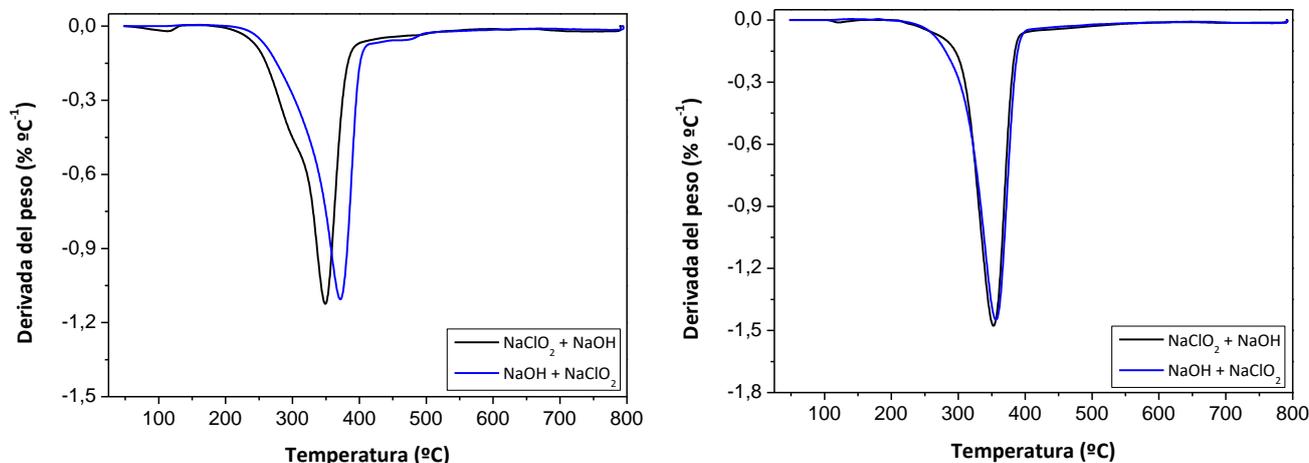


Figura 39. Termogramas DTG de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se comparan la extracción con blanqueo con NaClO_2 y posterior extracción alcalina, y la extracción alcalina seguida del blanqueo con NaClO_2 . El de la izquierda es tras las dos etapas mientras que el de la derecha es después de la primera.

Si se comparan las celulosas extraídas a partir del chopo y la celulosa microcristalina MCC comercial previamente utilizada, se observa que tienen comportamientos similares (Figura 40) aunque la pérdida de peso de MCC posee una mayor velocidad y con una temperatura algo inferior que las celulosas extraídas. Esto ocurre como consecuencia de que la MCC tiene una estructura cristalina y la celulosa extraída tiene tanto zonas cristalinas como zonas amorfas.

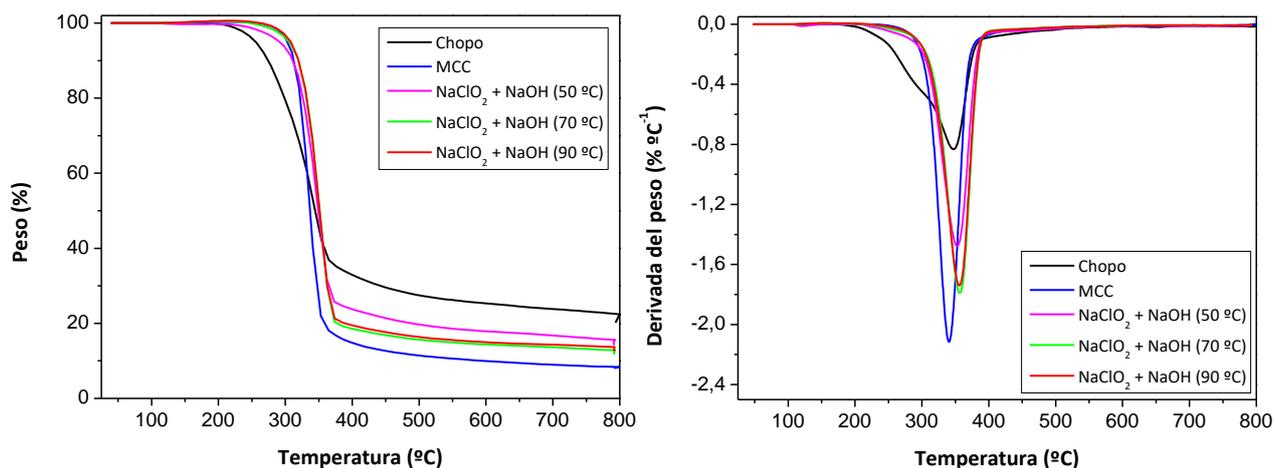


Figura 40. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se compara el chopo y MCC con la extracción con blanqueo con NaClO_2 y posterior extracción alcalina a 50, 70 y 90 °C.

Por otro lado, los espectros obtenidos del FTIR son prácticamente idénticos en todos los casos por lo que, mediante esta técnica, únicamente viendo los espectros no se aprecian las mejoras de las

extracciones. En la siguiente figura se muestran los espectros de las extracciones con el agente blanqueante NaClO_2 y extracciones alcalinas a diferentes temperaturas. Por comparación, se muestra el espectro de la MCC.

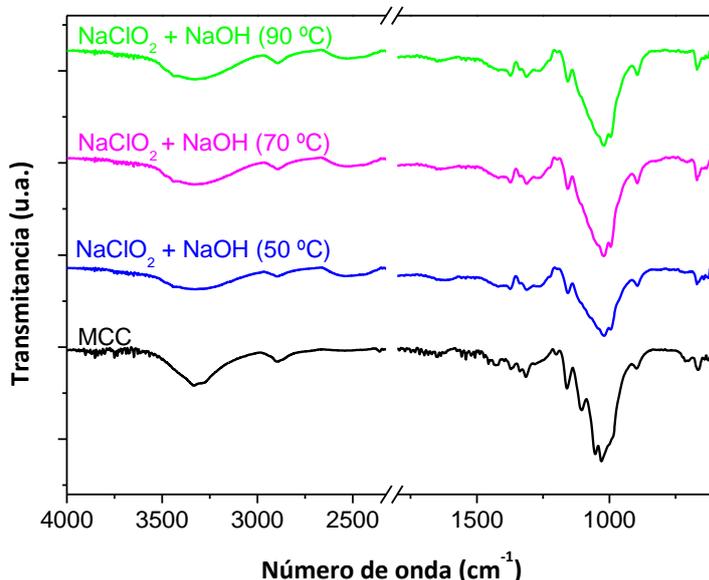


Figura 41. Espectro FTIR-ATR de la extracción de celulosa a partir del chopo donde se compara MCC con la extracción con blanqueo con NaClO_2 y posterior extracción alcalina a 50, 70 y 90 °C.

Por ello, a partir de los espectros se tomaron las áreas de dos bandas características. Las bandas elegidas fueron la de tensión O-H a unos 3300 cm^{-1} y tensión C-H por debajo de 3000 cm^{-1} y se relacionaron de la siguiente manera: O-H/C-H. En la Tabla 8 se observa la obtención de una relación similar en las tres celulosas, lo que demuestra la extracción de celulosa extraída sin diferencias significativas en los tres casos.

Tabla 8. Relación de las áreas de dos bandas del espectro FTIR de la extracción con NaClO_2 y posterior extracción alcalina a diferentes temperaturas (50, 70 y 90 °C).

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	O-H/C-H
$\text{NaClO}_2 + \text{NaOH (50 °C)}$	-1530,7	-97,3	15,7
$\text{NaClO}_2 + \text{NaOH (70 °C)}$	-1965,9	-129,5	15,2
$\text{NaClO}_2 + \text{NaOH (90 °C)}$	-2152,7	-157,1	13,7

Cabe mencionar que, partiendo de 10,0 g de materia prima, el rendimiento de las extracciones fue de un 25,2, 23,5 y 21,7 % de las celulosas obtenidas a 50, 70 y 90 °C, respectivamente. Este resultado va acorde con lo descrito antes sobre que la mayor temperatura del proceso implica una mayor degradación.

4.2.2. Funcionalización de la celulosa extraída a etilcelulosa

4.2.2.1. Procedimiento seguido

Se trató de funcionalizar la celulosa extraída a partir del chopo mediante las dos etapas explicadas en el apartado 3.3.1.: conversión a celulosa alcalina y eterificación mediante la adición de bromoetano. En la Figura 42 se observa la comparación de los TGA tras la funcionalización y la EC comercial y la celulosa extraída. Se puede ver que las temperaturas son similares, aunque el tratamiento hace que la estabilidad térmica sea inferior. A pesar de que la técnica de TGA nos da información de gran interés, para la comprobación de la funcionalización la técnica más recomendada es el FTIR.

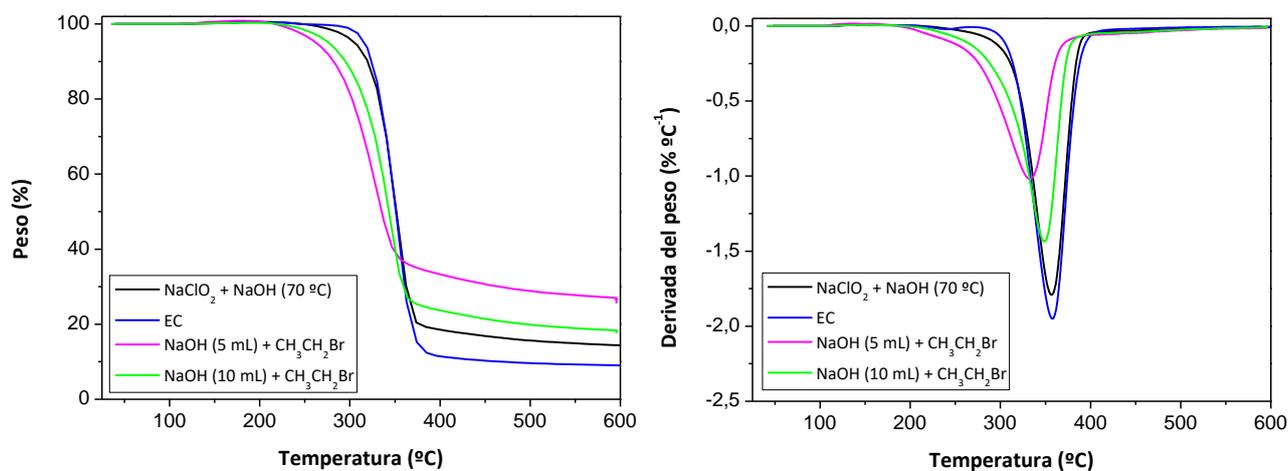


Figura 42. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la funcionalización a partir de la celulosa extraída donde se compara la celulosa extraída a 70 °C y la EC comercial con la funcionalización con volúmenes de disolución de NaOH diferentes.

Mediante la Espectroscopía Infrarroja FTIR se pueden analizar los grupos funcionales del compuesto. Por lo tanto, se puede determinar si la funcionalización se dio mediante la examinación de la zona del número de onda de aproximadamente 3300 cm^{-1} donde aparece el pico de tensión OH. A través de la comparación de NaOH (5 mL) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ y NaOH (10 mL) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ con la celulosa extraída NaClO_2 + NaOH (70 °C) y la etilcelulosa comercial (Figura 43), se puede visualizar que la celulosa no se funcionalizó puesto que el pico de la tensión OH permanece inalterable.

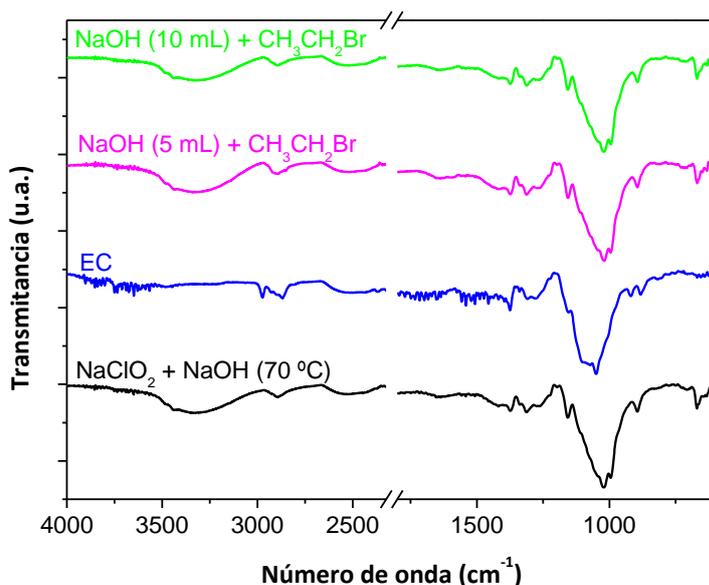


Figura 43. Espectro FTIR-ATR de la funcionalización a partir de celulosa extraída a partir del chopo donde se compara la celulosa extraída a 70 °C, la EC comercial, y la funcionalización a partir de la celulosa extraída donde en la primera se añadió la mitad de volumen de NaOH que en la segunda.

Por consiguiente, se procedió a la funcionalización de la MCC ya que las posibles impurezas de la celulosa extraída pueden impedir o dificultar su funcionalización. En la Figura 44 quedan representados los compuestos comerciales y uno de los compuestos sintetizados ya que los perfiles de las curvas son idénticos para todas las etilcelulosas sintetizadas. Se puede ver que la temperatura varía respecto al compuesto de partida MCC y que es algo más elevada que la EC comercial además de que la estabilidad térmica disminuye respecto a las celulosas comerciales.

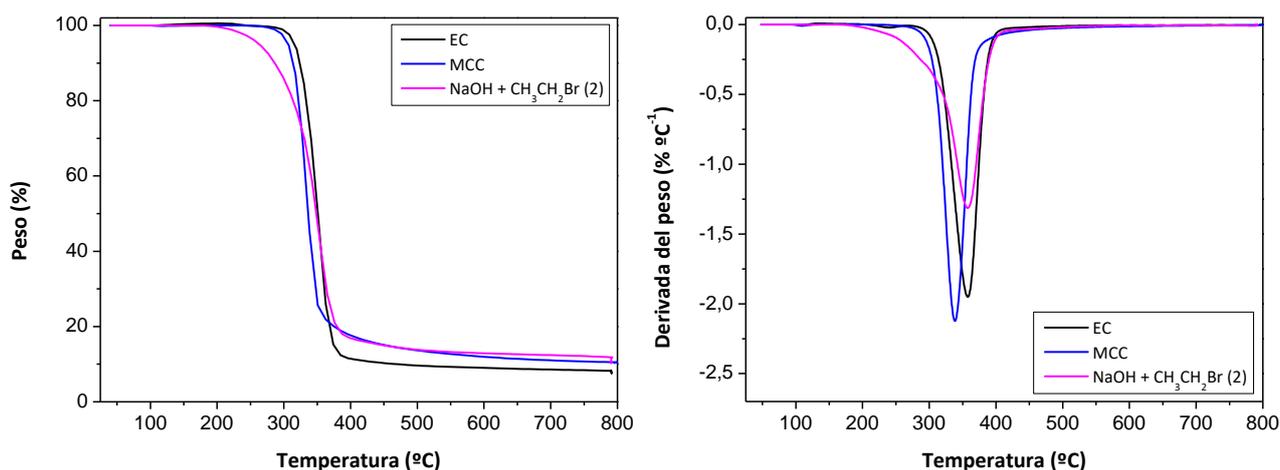


Figura 44. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de la funcionalización a partir de MCC donde se compara la MCC, la EC y la funcionalización NaOH + CH₃CH₂Br (2).

Analizando los espectros FTIR, donde en la Figura 45 se muestran los más relevantes, se advierte que la banda de la tensión O-H a unos 3300 cm^{-1} varía, así como la intensidad de otras. Este cambio implica un cambio estructural de la celulosa. La banda de los O-H disminuye con la funcionalización, sufre una considerable disminución en NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (3) y prácticamente su desaparición en NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1) y NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (2). Hay que tener en cuenta que la funcionalización no es completa, ni en la EC comercial ni en la sintetizada, sino que suele ser en torno a $\text{DS} = 2,5$. En este caso la DS de la EC comercial se encuentra en el intervalo 2,46-2,73.

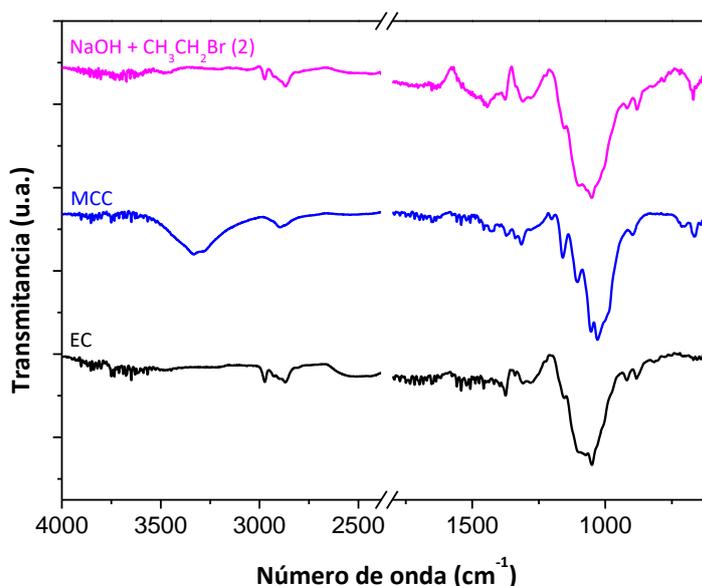


Figura 45. Espectros FTIR de la funcionalización a partir de MCC donde se compara la MCC, EC y la funcionalización NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (2).

Como en el caso de la extracción de celulosa, se integraron las dos bandas características de los espectros para determinar sus áreas y si la reacción de funcionalización ocurrió de manera correcta. En la Tabla 9 se muestran los resultados junto a la relación entre ellos. Teniendo en cuenta los valores obtenidos de MCC y EC comercial, así como de la celulosa sintetizada, se comparan dichos valores con los de la funcionalización de la celulosa a partir del chopo y se observa que la funcionalización a partir de la biomasa apenas se dio ya que los valores son solo ligeramente inferiores a los de $\text{NaClO}_2 + \text{NaOH}$ ($70\text{ }^\circ\text{C}$). Por otro lado, la funcionalización a partir de MCC, denominadas las muestras como NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1), NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (2) y NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (3), parece que tuvo un mejor resultado ya que prácticamente la banda de tensión O-H desaparece completamente. (2) y (3) son las repeticiones de (1) pero a mayor escala, aunque cabe destacar que los resultados de las integrales fueron ligeramente diferentes.

Tabla 9. Relación de las áreas de algunas bandas del espectro FTIR de funcionalizaciones.

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-H})$	O-H/C-H
MCC	-1994,7	-156,0	12,8
EC	0,0	-72,0	0,0
$\text{NaClO}_2 + \text{NaOH}$ ($70\text{ }^\circ\text{C}$)	-1965,9	-129,5	15,2
NaOH (5 mL) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	-1981,3	-202,4	9,8
NaOH (10 mL) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	-1622,5	-137,5	11,8
NaOH + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1)	0,0	-11,4	0,0

NaOH + CH₃CH₂Br (2)	0,0	-118,8	0,0
NaOH + CH₃CH₂Br (3)	-77,7	-91,7	0,8

Además, se pesaron los sólidos obtenidos, tanto antes de la limpieza con agua como después, y en NaOH + CH₃CH₂Br (3) los filtrados de la disolución de reacción y el del lavado se evaporaron para determinar el porcentaje de sólidos presentes. Se vio que los resultados no son nada prometedores a nivel industrial ya que solo se obtuvo el 1,5 % en peso total de NaOH + CH₃CH₂Br (3).

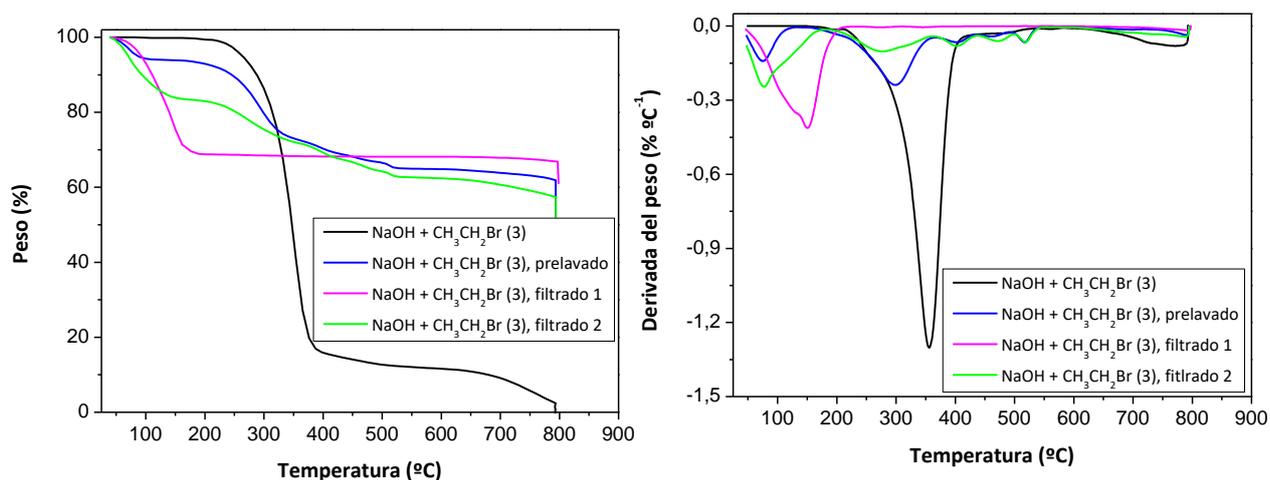


Figura 46. Termogramas TGA (izquierda) y DTG (derecha) de los sólidos de NaOH + CH₃CH₂Br (3).

También se realizó TGA bajo un flujo de aire (Figura 46) para confirmar lo anterior. De esta forma, se vio que la muestra NaOH + CH₃CH₂Br (3) está formada únicamente por el compuesto orgánico celulosa mientras que el resto de sólidos (NaOH + CH₃CH₂Br (3) antes del lavado con agua, sólido de la disolución del primer filtrado y sólido de la disolución del filtrado tras el lavado) constan de celulosa degradada y compuestos inorgánicos como son NaOH y NaBr.

Por otra parte, con el fin de demostrar la funcionalización de la celulosa a etilcelulosa, se trató de disolver en THF ya que es soluble en disolventes orgánicos. Sin embargo, solamente se consiguió disolver una muestra (NaOH + CH₃CH₂Br (1)). La diferencia en la solubilidad es debida a que esta varía en función de la cantidad de grupos OH hayan sido sustituidos por grupos etoxilo (apartado 2.2.1.1.). Los problemas que pueden justificar los resultados negativos son la evaporación del reactivo bromoetano ya que su punto de ebullición es de 38,4 °C y la reacción se realiza a una temperatura superior en diferentes adiciones, lo que puede provocar su evaporación.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados extraídos en este trabajo se pueden extraer las conclusiones que se indican a continuación.

- Se obtuvieron mezclas basadas en SEBS y SEBS-g-MA introduciendo precursores de celulosa como EC, AC y MCC. A partir de estas mezclas se prepararon films mediante la técnica de *casting* donde se lograron fabricar films homogéneos en el caso del SEBS con EC y MCC mientras que en el caso del SEBS-g-MA con EC y AC.
- A través de la caracterización morfológica mediante SEM se observó una distribución homogénea del relleno de celulosa en la matriz TPE, observándose la típica morfología de dos fases de mezclas poliméricas inmiscibles. Asimismo, se detectó una incompatibilidad entre ambos materiales debido a la presencia de huecos. Tanto la cantidad de celulosa como las polaridades diferentes ejercieron una peor adhesión en la matriz polimérica. Sin embargo, hay que destacar que en la mezcla de SEBS:EC a baja concentración de EC no se observaron prácticamente estas discontinuidades.
- Mediante la caracterización estructural de los films a partir de la técnica de FTIR se comprobó que no se formaron nuevas bandas debidas a enlaces de los dos materiales, sino únicamente las bandas de cada compuesto, lo que indica la falta de interacción química entre las fases de los distintos materiales compuestos.
- En general se observó una degeneración de las propiedades mecánicas conforme el contenido del agente de relleno aumentó debido a la escasa adhesión vista en la caracterización morfológica. Asimismo, cabe destacar que, en la matriz de SEBS, las mezclas con EC fueron las que mejores resultados obtuvieron ya que la elongación a rotura en la mezcla de un 10 % en peso de EC disminuyó casi un 50 % y el módulo de Young un 10 % en comparación con la mezcla de MCC que disminuyó aproximadamente un 60 % y un 40 %, respectivamente. Por ello, a bajas concentraciones de EC y en función de la aplicación, sería aceptable la incorporación de dicho compuesto al copolímero. Por otro lado, en la matriz de SEBS-g-MA los resultados de la incorporación de EC o AC tanto en la elongación como en el módulo elástico fueron más similares entre ellos, pero con un notable deterioro.
- A partir de los resultados de los ensayos de DSC y TGA se observó que las temperaturas características de cada compuesto, así como las etapas de degradación permanecieron inalteradas en los films de las mezclas debido a la inmiscibilidad de las fases, lo que tuvo como consecuencia una disminución en la estabilidad térmica de las mezclas respecto a los compuestos puros.
- La adición del biopolímero al TPE causó una mejora en las propiedades eléctricas. Tanto la permitividad dieléctrica como el factor de pérdidas dieléctricas aumentaron, generalmente, de manera lineal en función del contenido añadido del conductor. Asimismo, en general, a bajas concentraciones, las mezclas presentaron conductividades similares, del orden de 10^{-12} S m⁻¹, a excepción del MCC que fue de un orden mayor con motivo de la cristalinidad que este compuesto presenta. En cambio, con el incremento del biopolímero, hubo una disparidad entre los resultados pero que en la mayoría las conductividades decayeron a concentraciones altas.



- En función de las conclusiones anteriores, se determinó que el film con mejores características fue el compuesto por la mezcla SEBS y EC.
- Por último, se trató de obtener el derivado de la celulosa EC sintetizado en el laboratorio a partir de la extracción de celulosa del chopo. No obstante, debido a las dificultades de la eterificación, finalmente esta se realizó a partir de MCC comercial. Se estableció que diversos parámetros como la concentración de hidróxido de sodio y la temperatura son determinantes para el cumplimiento del objetivo. Tanto en la extracción como en la funcionalización se utilizaron las técnicas FTIR y TGA. Por consiguiente, en los espectros FTIR, la misma relación de integrales de las bandas de tensión de los grupos hidroxilo y las de los grupos alifáticos con respecto al producto comercial, así como el similar punto de degradación máxima y el estrechamiento de las curvas DTG significaron la obtención del producto deseado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Llamas, M. (27 de junio de 2019). El histórico crecimiento de la población mundial llega a su fin después de tres siglos. Libre Mercado. <https://www.libremercado.com/2019-06-27/el-historico-crecimiento-de-la-poblacion-mundial-llega-a-su-fin-despues-de-tres-siglos-1276640994/>
- [2] Naciones Unidas. (s.f.). *Paz, dignidad e igualdad en un planeta sano*. <https://www.un.org/es/global-issues/population>
- [3] Weeks, J.R. (2019). *Population: an introduction to concepts and issues*. Cengage Learning.
- [4] Roser, M., et al. (2019). *World Population Growth*. <https://ourworldindata.org/world-population-growth>
- [5] Fernández Gómez, M. (2017). *Optimización de cepas bacterianas aisladas de los arrozales de las marismas del Guadalquivir para su aplicación en la síntesis biotecnológica de precursores de polímeros utilizados en la fabricación de bioplásticos* (Tesis Doctoral Inédita). Universidad de Sevilla, Sevilla.
- [6] Plastics Europe y EPRO. (2021). *Plastics - the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data*.
- [7] Falappa, M.B., et al. (2019). *De una Economía Lineal a una Circular, en el siglo XXI. Análisis realizado en la sociedad mendocina*. Universidad Nacional de Cuyo.
- [8] Iberdrola. (2022). *¿Cuáles son las consecuencias de la sobreexplotación de los recursos naturales?* <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/sobreexplotacion-de-los-recursos-naturales>
- [9] Canga, J.L. (11 de febrero de 2016). *La huella de carbono de las energías renovables. 1- La biomasa*. Comunidad ISM. <https://www.comunidadism.es/la-huella-de-carbono-de-las-energias-renovables-1-la-biomasa/>
- [10] Montes, S. (2020). *REFUERZOS CELULÓSICOS PROCEDENTES DE RESIDUOS AGRÍCOLAS. APLICACIÓN DE LA NANOCELULOSA EN LA PREPARACIÓN DE BIOCOPÓSITOS BIODEGRADABLES* (Tesis Doctoral). Universidad del País Vasco.
- [11] Rodríguez, L.J. y Orrego, C.E. (2016). Aplicaciones de mezclas de biopolímeros y polímeros sintéticos: revisión bibliográfica. *Revista Científica*, 25, 252-264. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a9>
- [12] Méndez, I. (2015). Efectos de la compatibilización de aditivos del tipo glicidil metacrilato en propiedades finales de sistemas híbridos polipropileno/órgano-montmorillonita mezcladas en fundido (Tesis de Maestría). Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.
- [13] Gupta, P., et al. (2017). Nanotailoring of sepiolite clay with poly [styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene]: structure–property correlation. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(11), 1428-1437. <https://doi.org/10.1002/pat.4019>
- [14] Maldonado Magnere, S.I. (2020). *Síntesis y caracterización de nanocompósitos basados en elastómeros termoplásticos SEBS y TPU con rellenos de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO)* (Tesis de Maestría). Universidad de Chile.
- [15] Burgoa, A. (2020). *Design and development of high-performance thermoplastic vulcanizates with vibration damping properties* (Tesis Doctoral). Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea.

- [16] Polymer DataBase. (s.f.). THERMOPLASTIC ELASTOMERS (TPE). <http://polymerdatabase.com/Elastomers/TPEs.html>
- [17] Shanks, R. y Kong, I. (2012). Thermoplastic Elastomers. In (Ed.), *Thermoplastic Elastomers*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/36807>
- [18] Alberini, I.C. (2012). *Pretratamiento biotecnológico de materias primas alternativas para la obtención de celulosa esférica* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional del Litoral.
- [19] Varón, D.J., et al. (2013). Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. *3c Tecnología: glosas de innovación aplicadas a la pyme*, 2(1), 2.
- [20] Lin, F., et al. (2017). Synthesis and characterization of crystalline styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene triblock copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(7), 1243-1249. <https://doi-org.ehu.idm.oclc.org/10.1002/pola.28489>
- [21] Ganguly, A. y Bhowmick, A.K. (2009). Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its montmorillonite clay-based nanocomposites. *Journal of materials science*, 44(3), 903-918. <https://doi-org.ehu.idm.oclc.org/10.1007/s10853-008-3183-z>
- [22] Ribeiro, S., et al. (2014). Electrospun styrene–butadiene–styrene elastomer copolymers for tissue engineering applications: Effect of butadiene/styrene ratio, block structure, hydrogenation and carbon nanotube loading on physical properties and cytotoxicity. *Composites Part B: Engineering*, 67, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.025>
- [23] Drobny, J.G. (2007). *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Elsevier.
- [24] Wang, G. y Yuan, J. (2020). *Multicomponent Polymers*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110596335>
- [25] He, W., et al. (2022). Study on co-injection molding of poly (styrene-ethylene-butylene-styrene) and polypropylene: Simulation and experiment. *Polymer Testing*, 108, 107510. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107510>
- [26] Sánchez, J.A. (2018). Nanopartículas de sílice pirogénica modificada con POSS para refuerzo de un co-polímero sbs (Tesis de Maestría). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [27] Râpă, M., et al. (2020). Effect of styrene-Diene block copolymers and Glass bubbles on the post-consumer recycled polypropylene properties. *Materials*, 13(3), 543. <https://doi.org/10.3390/ma13030543>
- [28] Ádám, B. y Weltsch, Z. (2021). Thermal and Mechanical Assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT Biopolymer Blends for 3D Printing. *Applied Sciences*, 11(13), 6218. <https://doi.org/10.3390/app11136218>
- [29] Chang, Y. W., et al. (2004). Preparation and properties of styrene–ethylene/butylene–styrene (SEBS)–clay hybrids. *Polymer international*, 53(8), 1047-1051. <https://doi.org/10.1002/pi.1480>
- [30] Milena, C.G, et al. (2020). SEBS block copolymers as novel materials to design transdermal patches. *International Journal of Pharmaceutics*, 575, 118975. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118975>
- [31] Yadav, C., et al. (2018). Cellulose nanofibres as biomaterial for nano-reinforcement of poly [styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene] triblock copolymer. *Cellulose*, 25(1), 449-461. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1567-4>

- [32] Flores, R., et al. (2012). Desarrollo de elastómeros termoplásticos en la primera década del siglo XXI. *Repositorio Institucional de CIQA*, 375-396.
- [33] Siota, S.R. (2014). *Valorización de hemicelulosas de biomasa vegetal* (Tesis Doctoral). Universidad de Vigo.
- [34] Pérez, S.M. (2020). *Refuerzos celulósicos procedentes de residuos agrícolas. Aplicación de la nanocelulosa en la preparación de biocomposites biodegradables* (Tesis Doctoral). Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea.
- [35] Lee, H.V., et al. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>
- [36] Kamide, K. (2005). *Cellulose and cellulose derivatives*. Elsevier.
- [37] Levin, L.N. (1998). *Biodegradación de materiales lignocelulósicos por Trametes trogii (Aphylophorales, Basidiomycetes)* (Tesis Doctoral). Universidad de Buenos Aires.
- [38] Wertz, J.L., et al (2010). *Cellulose science and technology*. EPFL Press.
- [39] Feller, R.L. y Wilt, M. H. (1991). *Evaluation of cellulose ethers for conservation*. Getty Publications.
- [40] Granström, M. (2009). *Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications*.
- [41] Shi, J., et al. (2020). Preparation of cellulose nanocrystal from tobacco-stem and its application in ethyl cellulose film as a reinforcing agent. *Cellulose*, 27(3), 1393-1406. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02904-0>
- [42] Miranda, I.Y., et al. (2019). Aspectos estructurales, reológicos y dieléctricos de la etil celulosa. *Ingenierías*, 22(83), 41.
- [43] Kono, H. (2017). Determination of mole fractions of ethyl-cellulose-containing monomers by NMR. *Carbohydrate research*, 445, 51-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2017.04.004>
- [44] Fox, S.C. (2011). *Regioselective Synthesis of Novel Cellulose Derivatives for Drug Delivery* (Tesis Doctoral). Virginia Polytechnic Institute.
- [45] Biswas, A., et al. (2013). Microwave-assisted synthesis of alkyl cellulose in aqueous medium. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 120-123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.022>
- [46] Davidovich-Pinhas, M., et al. (2016). Development, characterization, and utilization of food-grade polymer oleogels. *Annual review of food science and technology*, 7, 65-91. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-041715-033225>
- [47] Murtaza, G. (2012). Ethylcellulose microparticles: A review. *Acta Pol Pharm*, 69(1), 11-22.
- [48] Seddiqi, H., et al. (2021). Cellulose and its derivatives: Towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03674-w>
- [49] Fischer, S., et al. (2008, January). Properties and applications of cellulose acetate. In *Macromolecular symposia* (Vol. 262, No. 1, pp. 89-96). Weinheim: WILEY-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/masy.200850210>
- [50] Wsoo, M.A., et al. (2020). A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective. *Carbohydrate research*, 491, 107978. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107978>
- [51] Heinze, T., et al. (2018). *Cellulose derivatives: synthesis, structure, and properties*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1>

- [52] Haldar, D. y Purkait, M. K. (2020). Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>
- [53] Trache, D., et al. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789-804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>
- [54] Stephen, A.M. y Phillips, G.O. (2016). *Food polysaccharides and their applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420015164>
- [55] Rek, V., et al. (2008). Morphology and properties of SEBS block copolymer compatibilized PS/HDPE blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 40(3), 237-251. <https://doi.org/10.1177/0095244307084906>
- [56] Ganguly, A., et al. (2006). Thermoplastic elastomeric nanocomposites from poly [styrene–(ethylene-co-butylene)–styrene] triblock copolymer and clay: preparation and characterization. *Journal of applied polymer science*, 100(3), 2040-2052. <https://doi.org/10.1002/app.22783>
- [57] Grigorescu, R.M., et al. (2016). Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 89, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.10.008>
- [58] Latko, P., et al. (2015). Characterization of thermoplastic elastomers based composites doped with carbon black. *Int J Mech Eng Autom*, 2, 171-176.
- [59] Li, Y., y Shimizu, H. (2009). Toward a stretchable, elastic, and electrically conductive nanocomposite: morphology and properties of poly [styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/multiwalled carbon nanotube composites fabricated by high-shear processing. *Macromolecules*, 42(7), 2587-2593. <https://doi.org/10.1021/ma802662c>
- [60] Ribeiro de Oliveira, C. I., et al. (2022). Morphological, mechanical, and thermal properties of PP/SEBS/talc composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(2), 281-299. <https://doi.org/10.1177/0892705719876678>
- [61] Sang, X.M., et al. (2011). Study on Mechanical Properties of Styrene-ethylene/butylene-styrene/polystyrene Blends. *Advanced Materials Research*, 396–398, 1422–1425. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.1422>
- [62] Yin, L., et al. (2009). Effects of SEBS-g-BTAI on the morphology, structure and mechanical properties of PA6/SEBS blends. *European polymer journal*, 45(5), 1554-1560. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.022>
- [63] Lindsey, C.R., et al. (1981). Mechanical properties of HDPE–PS–SEBS blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(1), 1-8. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260101>
- [64] Ohlsson, B., et al. (1998). Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS. *Polymer*, 39(26), 6705-6714. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10290-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10290-7)
- [65] Gama, N., et al. (2022). Modified cork/SEBS composites for 3D printed elastomers. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(6), 1881-1891. <https://doi.org/10.1002/pat.5644>
- [66] Saikrasun, S., et al. Thermo-oxidative stability and remarkable improvement in mechanical performance for styrenic-based elastomer composites contributed from silane-treated pineapple leaf fiber and compatibilizer. *Int J Plast Technol* 21, 252–277 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12588-017-9183-6>

- [67] Hedenberg, P. y Gatenholm, P. (1995). Conversion of plastic/cellulose waste into composites. I. Model of the interphase. *Journal of Applied Polymer Science*, 56(6), 641-651. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070560601>
- [68] Correia, D.M., et al. (2018). Low-field giant magneto-ionic response in polymer-based nanocomposites. *Nanoscale*, 10(33), 15747-15754. <https://doi.org/10.1039/C8NR03259A>
- [69] Fernandes, L.C., et al. (2021). Highly sensitive transparent piezoelectric materials and their applicability as printable pressure sensors. *Composites Science and Technology*, 214, 108976. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108976>
- [70] Zhou, T. et al. (2010). Order–order, lattice disordering, and order–disorder transition in SEBS studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy. *Polymer*, 51(18), 4249-4258.
- [71] Gupta, P., et al. (2017). Nanotailoring of sepiolite clay with poly [styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]: structure–property correlation. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(11), 1428-1437. <https://doi.org/10.1002/pat.4019>
- [72] Gunduz, O., et al. (2013). Continuous generation of ethyl cellulose drug delivery nanocarriers from microbubbles. *Pharmaceutical research*, 30(1), 225-237. <https://doi.org/10.1007/s11095-012-0865-7>
- [73] Pastorova, I., et al. (1994). Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrate research*, 262(1), 27-47. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)84003-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)84003-2)
- [74] Ghorani, B., et al. (2013). Controlled morphology and mechanical characterisation of electrospun cellulose acetate fibre webs. *International Journal of Polymer Science*, 2013, 256161. <https://doi.org/10.1155/2013/256161>
- [75] Sangeetha, V.H., et al. (2019). Isolation and characterisation of nanofibrillated cellulose from waste cotton: effects on thermo-mechanical properties of polylactic acid/MA-g-SEBS blends. *Iranian Polymer Journal*, 28(8), 673-683. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00733-3>
- [76] Costa, P., et al. (2019). Highly sensitive piezoresistive graphene-based stretchable composites for sensing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(49), 46286-46295. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19294>
- [77] Karode, N.S., et al. (2017). Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer Testing*, 62, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.006>
- [78] Sierra, C.A., et al. (1997). Thermal and mechanical properties of poly (styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymers. *Polymer*, 38(17), 4325-4335. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)01045-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)01045-2)
- [79] Lai, H.L., et al. (2010). Characterisation of the thermal properties of ethylcellulose using differential scanning and quasi-isothermal calorimetric approaches. *International journal of pharmaceutics*, 386(1-2), 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.11.013>
- [80] Bertran, M.S., y Dale, B E. (1986). Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry. *Journal of applied polymer science*, 32(3), 4241-4253. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320335>
- [81] Leite de Oliveira, R., et al. (2011). Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose produced from bacterial cellulose. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 106(3), 703-709. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1449-1>

- [82] de Carvalho, M. et al. (2019). Film based on magnesium impregnated biochar/cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. *RSC advances*, 9(10), 5620-5627. <https://doi.org/10.1039/C8RA06655H>
- [83] Meng, J. (2012). *A thermal/thermo-mechanical and imaging study of component distribution and interaction in pharmaceutical film coats* (Tesis Doctoral). University of East Anglia.
- [84] Jamaludin, N.A., et al. (2015). Mechanical and thermal properties of SEBS-g-MA compatibilized halloysite nanotubes reinforced polyethylene terephthalate/polycarbonate/nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(39). <https://doi.org/10.1002/app.42608>
- [85] Tjong, S.C., y Bao, S.P. (2007). Fracture toughness of high density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites. *Composites science and technology*, 67(2), 314-323. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.006>
- [86] Trache, D., et al. (2014). Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate polymers*, 104, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.058>
- [87] Khouaja, A., et al. (2021). Dielectric properties and thermal stability of cellulose high-density polyethylene bio-based composites. *Industrial Crops and Products*, 171, 113928. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113928>
- [88] Marins, J.A., et al. (2011). Structure and properties of conducting bacterial cellulose-polyaniline nanocomposites. *Cellulose*, 18(5), 1285-1294. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9565-4>
- [89] Seymour, R.B. y Carraher, C.E. (1984). *Structure-property relationships in polymers*. Plenum Press, New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4748-4_5
- [90] Zyane, A., et al. (2015). Microcrystalline cellulose as a green way for substituting BaTiO₃ in dielectric composites and improving their dielectric properties. *Cellul. Chem. Technol*, 49, 783-787.
- [91] Tao, J., et al. (2021). Cellulose-and nanocellulose-based dielectric materials. *Nanocellulose Based Composites for Electronics*, (pp. 73-100). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822350-5.00004-7>