



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

**Desarrollo y caracterización mecánica de un material compuesto de base
polimérica reforzado con nanofibras de celulosa obtenidas por la técnica de
electrohilado**

Tesis

Que para obtener el Grado de
Doctora en Ciencia de Materiales

Presenta:

Irna Zukeyt Garduño Jaimes

Dirigida por:

Dr. Gonzalo Martínez Barrera
Dr. Enrique Viguera Santiago
Dr. Julián Cruz Olivares

Toluca, México, 2022.

RESUMEN

Este trabajo de tesis propone una metodología para la obtención de filamentos compuestos elaborados con ácido poliláctico (PLA) y celulosa, la cual fue obtenida mediante dos procedimientos distintos: a) por la técnica de electrohilado, mediante impresión 3D por Modelado por Deposición Fundida (FDM), utilizando celulosa proveniente del nopal; a este tipo de celulosa se le conoce como celulosa nano-fibrilada (CNFs); b) por medio del uso de la bacteria *Gluconacetobacter xilinum*; celulosa conocida como celulosa bacteriana (BC), la cual se obtuvo de dos fuentes de carbono, de la melaza de remolacha y del azúcar.

Se obtuvieron tres tipos de probetas apegándose a las normas de la ASTM. Las probetas fueron de PLA; PLA y CNFs, así como PLA y BC. Las probetas se sometieron a las pruebas de tensión y a compresión. Los resultados mostraron que los valores de las propiedades mecánicas aumentaron, siendo el filamento producido con PLA y celulosa bacteriana el de mayores valores. Estos resultados experimentales fueron analizados por MINITAB y por una prueba de hipótesis, tomando como referencia las probetas de PLA.

Finalmente, con base en los resultados, se realizaron simulaciones por el Método de los Elementos Finitos (FEM), para comparar el comportamiento mecánico, en cuanto a los esfuerzos, desplazamientos y deformaciones.

ABSTRACT

This thesis work proposes a methodology for obtaining composite filaments made with polylactic acid (PLA) and cellulose, which was obtained by two different procedures: a) by the electrospinning technique, by 3D printing by Fused Deposition Modeling (FDM).), using cellulose from nopal; this type of cellulose is known as nano-fibrillated cellulose (CNFs); b) through the use of the bacterium *Gluconacetobacter xilinum*, cellulose known as bacterial cellulose (BC), which was obtained from two carbon sources, beet molasses and sugar.

Three types of specimens were obtained adhering to ASTM standards. The specimens were made of PLA, PLA and CNFs, as well as PLA and BC. The specimens were subjected to tension and compression tests. The results showed that the values of the mechanical properties increased, being the filament produced with PLA and bacterial cellulose the one with the highest values. These experimental results were analyzed by MINITAB and by a hypothesis test, taking as reference the PLA test tubes.

Finally, based on the results, simulations were carried out by the Finite Element Method (FEM), to compare the mechanical behavior, in terms of stresses, displacements and deformations.

ÍNDICE

Resumen.	3
Abstract.	4
Índice de figuras.	7
Índice de tablas.	9
1. Introducción.	10
2. Fundamentos teóricos.	
2.1. Nanocelulosa.	11
2.1.1. Nanocristales de celulosa (CNCs).	12
2.1.2. Celulosa nano-fibrilada (CNFSs).	13
2.1.3. Celulosa bacteriana (BC).	14
2.2. Ácido Poliláctico (PLA).	15
2.3. Electrohilado (electrospinning).	17
2.4. Impresión 3D.	23
2.5. Filamentos utilizados en el Modelado por Deposición Fundida (FDM).	26
2.6. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos.	29
2.7. Modelamiento y diseño el software Solidworks y el Método de Elementos Finitos (FEM).	30
3. Planteamiento del problema.	
3.1. Hipótesis.	32
3.2. Objetivos.	32
3.3. Justificación.	33
4. Materiales y procedimientos.	
4.1. Esquema de las actividades realizadas.	34
4.2. Celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenida por electrohilado.	35
4.3. Síntesis de nanocelulosa bacteriana (CB).	39

4.4. Extrusión de filamentos de ácido poliláctico y celulosa nanofibrilada (PLA/CNFs).	41
4.5. Elaboración de las probetas para las pruebas de tensión y compresión.	41
4.6. Pruebas de tensión y compresión de las probetas.	44
4.7. Prueba de hipótesis.	44
4.8. Análisis por el método de los Elementos Finitos (FEM) con Solidworks.	46
5. Resultados.	
5.1. Celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenida por electrohilado.	47
5.2. Celulosa bacteriana (BC).	49
5.3. Filamentos de PLA/celulosa.	58
5.4. Resultados de tensión y compresión de las probetas impresas. en 3D de PLA/CNFs.	61
5.5. Simulación por FEM en Solidworks.	65
Conclusiones.	73
Referencias.	74
Anexos.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1.	Morfología de celulosa en forma de whiskers.	12
2.2.	Celulosa Bacteriana.	15
2.3.	Estructura del ácido poliláctico.	15
2.4.	Partes básicas de una electrohiladora.	17
2.5.	Cambios en la gota de disolución localizada en la aguja al incrementar el voltaje.	19
2.6.	Tipos de chorro cargado en el procesos de electrohilado.	20
2.7.	Morfología de nanofibras electrohiladas conforme varia la viscosidad .	21
2.8.	Partes de una impresora 3D que trabaja por Modelado por Deposición Fundida (FDM).	25
2.9.	Diagrama del proceso de impresión en 3D.	25
2.10.	Extrusor FilaBot.	27
2.11.	FilaStruder ensamblado.	28
2.12.	Extrusora Lyman Filament Struder II.	28
2.13.	Esquema de una extrusora.	29
4.1.	Actividades realizadas durante el trabajo de tesis.	34
4.2.	Placa electrónica arduino modelo UNO.	35
4.3.	Electrohiladora con soporte para varias agujas.	36
4.4.	Máquina de electrohilado siguiendo el contorno de una forma Establecida.	38
4.5.	Formas de la celulosa nano-fibrilada obtenidas por electrohilado.	38
4.6.	Dimensiones de las probetas para tensión.	42
4.7.	Proceso de obtención de probetas.	42
4.8.	Maquina universal de pruebas mecánicas Shimadzu AGS-X.	44
5.1.	Imagen SEM de CNFs obtenidas por electrohilado (muestra 13).	49
5.2.	Imagen SEM de CNFs y gotas de solución obtenidas por electrohilado (muestra 5).	49
5.3.	Producción de celulosa bacteriana con azúcar y con melaza de	50

remolacha, como fuentes de carbono.	
5.4. Celulosa bacteriana producido a los 28 días de cultivo.	50
5.5. pH de la celulosa bacteriana a los 28 días de cultivo.	52
5.6. Volumen perdido de celulosa bacteriana producida a los 28 días de cultivo.	53
5.7. Medida del diámetro de la celulosa bacteriana después de ser lavada con NaOH al 1%.	54
5.8. Diámetros de la celulosa bacteriana producida a los 28 días .	55
5.9. Celulosa bacteriana después de ser lavada y secada.	56
5.10. Espectro ATR-FTIR de celulosa bacteriana con melaza de remolacha producida a los 28 días.	57
5.11. Filamentos obtenidos a baja y alta temperatura.	58
5.12. Diámetros de filamento de 100% PLA.	59
5.13. Diámetros de filamentos de 95% PLA/ 5% CNFs.	59
5.14. Diámetros de filamentos de 95% PLA/5% BC.	60
5.15. Diseño en Solidwoks de la probeta para la prueba de tensión.	61
5.16. Probetas a tensión.	62
5.17. Diseño en Solidworks de la probeta para la prueba de compresión.	64
5.18. Probetas para la prueba en compresión.	65
5.19. Diseño en Solidworks de acuerdo a los datos obtenidos.	66
5.20 Incorporación de los valores del nuevo material a la librería de Solidworks.	67
5.21. Pieza con el material definido como PLA/CNFs y sus sujeciones.	68
5.22. Área en donde se ejerce la fuerza.	68
5.23. Mallado del diseño para su estudio en FEM.	69
5.24. Espectro de esfuerzos ligados al límite elástico.	70
5.25. Espectro de desplazamientos.	71
5.26. Espectro de deformaciones.	72

ÍNDICE DE TABLAS

2.1.	Tipos de nanocelulosa y sus propiedades.	11
2.2.	Parámetros en el electrohilado.	18
2.3.	Principales técnicas de impresión en 3D.	23
2.4.	Principales tipos de filamentos obtenidos por FDM y sus características.	26
4.1.	Muestra con cuatro variables a dos niveles para la obtención de CNFS por electrohilado.	37
4.2.	Composición y tiempos de incubación.	40
4.3.	Parámetros de impresión de las probetas.	43
4.4.	Tipos de probetas impresas.	44
4.5.	Hipótesis para determinar la influencia de las nanofibras por electrohilado en las propiedades mecánicas.	45
4.6.	Hipótesis para determinar la influencia de las nanofibras por celulosa bacteriana en las propiedades mecánicas.	46
5.1.	Niveles y variables.	47
5.2.	Niveles, combinaciones y resultados.	48
5.3.	Análisis de varianza (ANOVA) de la producción de nanocelulosa bacteriana.	51
5.4.	Análisis de varianza (ANOVA) de pH a los 28 días.	53
5.5.	Análisis de varianza (ANOVA) de volumen perdido del medio de cultivo a los 28 días.	54
5.6.	Análisis de varianza (ANOVA) de los diámetros de celulosa bacteriana.	55
5.7.	Media y desviación estándar de los diámetros del filamento.	60
5.8.	Parámetros de impresión para probetas.	62
5.9.	Resultados de la prueba de tensión de los filamentos.	63
5.10.	Aceptación y rechazo de las hipótesis planteadas en la investigación.	64
5.11.	Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas.	65

1. Introducción

El uso de la impresión en 3D ha ido en aumento año tras año, ahora se cuenta con impresoras de escritorio de bajo costo, que funcionan mediante el Modelado por Deposición Fundida (FDM, por sus siglas en inglés: Fused Deposition Modeling) y con filamentos poliméricos; el más utilizado para este tipo de impresoras es el ácido poliláctico (PLA), por la facilidad de impresión, pero desafortunadamente no es del todo biodegradable. Algunas empresas que lo producen no cuentan con las especificaciones de fabricación, razón por la cual, en los últimos años se han enfocado esfuerzos para hacerlos más biodegradables, utilizando materiales naturales. Estos nuevos filamentos sostenibles contienen materiales como cáñamo, lino, yute, algodón entre otros.

Han surgido diversas iniciativas encaminadas al cuidado del medio ambiente y a mejorar las propiedades de los filamentos producidos incorporando a estos partículas provenientes de diversas fuentes, entre ellas ostras y algas marinas (compañía NaturePlast); otras utilizan café, cerveza y cáñamo en pequeños porcentajes (compañía 3D-fuel); o bien productos de desperdicio de la agricultura y hostelería con la finalidad de aportar colores de origen natural y ciertas texturas en las piezas impresas, sin el uso de colorantes o aditivos (compañía Francofil).

En la presente tesis se produjeron filamentos de ácido poliláctico y nanocelulosa, por medio de la técnica de FDM, con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. La nanocelulosa fue producida mediante dos procesos diferentes, electrohilado y por bacterias. Las probetas impresas en 3D se sometieron a pruebas de tensión y compresión en una máquina universal. Finalmente, se realizó el análisis estadístico mediante una prueba de hipótesis, así como el modelado por elementos finitos en Solidworks, con el fin de comparar los resultados experimentales con los teóricos.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Nanocelulosa

La celulosa se considera el polímero renovable más abundante en la tierra. Se obtiene de diferentes fuentes, como plantas y algas, así como por procesos bacterianos, enzimáticos y químicos. Las fibras naturales se componen básicamente de celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de pectina y pigmentos. Por las altas concentraciones de celulosa, las fibras naturales se denominan fibras celulósicas o fibras lignocelulósicas (Satyanarayana, et al., 2007). Las estructuras químicas de las fibras naturales estructuralmente complicadas, por ejemplo, en las fibras, las micro-fibrillas rígidas de celulosa se encuentran incrustadas en una matriz blanda compuesta principalmente de hemicelulosa y lignina. Las propiedades mecánicas de las fibras naturales dependen del tipo de celulosa, ya que esta tiene su propio grado de cristalinidad (Dufresne 2008).

Tabla 2.1. Tipos de nanocelulosa y sus propiedades.

Parámetro	Nanocristales de Celulosa (CNCs)	Celulosa Nano-fibrilada (CNFs)	Celulosa Bacteriana (BC)
Diámetro (nm)	4-25	2-10	1.5-4
Longitud (nm)	100-1,000	>2	1-9
Cristalinidad (%)	55-90	40-78	84-90
Grado de polimerización	140-6,000	200-10,000	300-10,000
Resistencia en tensión (MPa)	7,500-7,700	2-2,000	200-2,000
Modulo de Young (GPa)	130-250	13-180	15-138

Las nanopartículas de celulosa se pueden obtener a partir de fibras lignocelulósicas, como las de sisal (hojas de agave-sisalana), que son fácilmente cultivables en India, Brasil y Tanzania (Sreekumar, et al., 2007).

Existen tres tipos de estructuras para la nanocelulosa, que incluyen: a) Nanocristales de celulosa (Cellulose Nanocrystals, CNCs), b) Celulosa nanofibrilada (Cellulose nanofibrils, CNFs), y c) celulosa bacteriana (BC) (Nasir, et al., 2015; Klemm, et al., 2011). Las propiedades de la nanocelulosa se muestran en la Tabla 2.1.

2.1.1. Nanocristales de celulosa (CNCs)

Los nanocristales de celulosa, frecuentemente denominados whiskers o nanowhiskers (NW), se producen aplicando hidrólisis ácida a pulpas de plantas y madera; se han utilizado diversos ácidos (sulfúrico, brómico y fosfórico). El diámetro, la longitud y el porcentaje de cristalinidad de los nanocristales de celulosa, dependen de la fuente natural y las condiciones de extracción. Por ejemplo, en la Figura 2.1 se muestran nanocristales de celulosa con diámetros de 3-20 nm y longitudes de 100-600 nm (Tang, et al., 2015; Rosli et al., 2013; Sacui et al., 2014).

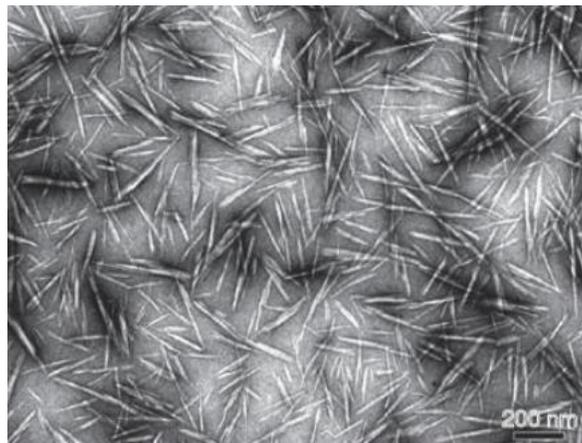


Figura 2.1. Morfología de nanowhiskers

Fuente: (Spence et al. 2011)

Las aplicaciones de los nanocristales de celulosa (CNCs), son diversas: en películas de barrera, antimicrobianas y transparentes; en implantes biomédicos; liberación controlada de fármacos; membranas de separación; como rellenos en el reforzamiento de polímeros; plantillas para componentes electrónicos; baterías; súper capacitadores, entre otros (Moon et al., 2011).

2.1.2. Celulosa nano-fibrilada (CNFs)

La celulosa nano-fibrilada fue producida por primera vez mediante tratamientos mecánicos en un homogeneizador de alta presión; esto a principios de los 80s por Herrick y Turbak (Siró y Plackett 2010). Durante su producción, se llevan a cabo varios procesos como la trituración, homogenización de alto cizallamiento, ultrasonido de alta intensidad, trituración criogénica y purificación como el despulpado. La celulosa se lleva a una consistencia acuosa baja, para finalmente obtener un gel muy viscoso al final del proceso (Prakash Menon et al., 2017).

La celulosa nano-fibrilada tiene propiedades como alta pureza, alta resistencia y flexibilidad, humectabilidad y biocompatibilidad, que permiten diversas aplicaciones biomédicas, por ejemplo en la fabricación de andamios para la ingeniería de tejidos (Prakash Menon, et al., 2017). No obstante, su obtención consume mucha energía y tiempo, así como la producción de desechos dañinos al medio ambiente; para resolver estos inconvenientes se han empleado tratamientos químicos y enzimáticos (Reddy et al., 2013).

Las dimensiones de la CNFs se obtienen por microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) o de fuerza atómica (AFM). Sus propiedades mecánicas y el grado de polimerización son parámetros indispensables cuando la CNFs se emplea como material de refuerzo en distintas matrices (Zimmermann et al., 2010; Lavoine et al., 2012).

2.1.3. Celulosa bacteriana (BC)

Existen diversas bacterias utilizadas para producir celulosa bacteriana, por ejemplo, Gluconacetobacter, Acetobacter, Agrobacterium, Achromobacter, Aerobacter, Sarcina, Azobacter, Rhizobium, Psuedomonas, Salmonella y Alcaligenes; siendo la bacteria Gluconacetobacter la de mayor producción (Picheth, et al., 2017). La producción de celulosa bacteriana se lleva a cabo por medio de la fermentación oxidativa en bioreactores (Figura 2.2), la cual puede ser estática, agitada o una combinación de ambas. En la estática se forma una película gruesa en la parte superior del reactor, mientras que en la agitada se forman esferas de celulosa. Durante la producción, se deben controlar ciertas variables para mejorar las propiedades y producción, como la fuente de carbono, la aireación, la temperatura, el pH, entre otros. El aumento del tiempo de crecimiento permite mayor formación de celulosa bacteriana a través del hidrógeno y los enlaces C-H (Sheykhnazari, et al., 2011). La síntesis de la celulosa bacteriana alcanza su límite, cuando la película crece hacia abajo y atrapa todas las bacterias. Las bacterias se vuelven inactivas debido al suministro insuficiente de oxígeno (Borzani y de Souza, 1995). La producción a escala industrial, se basa en un proceso de fermentación semicontinuo en condiciones estáticas; aumentando con ello su productividad (Çakar, et al., 2014).

La celulosa bacteriana adquiere valores altos de resistencia mecánica, después de los tratamientos químicos, como módulos de elasticidad de 16-18 GPa, resistencia a la tensión de 260 MPa y deformación del 2.1%. También tienen un alto porcentaje de cristalinidad. Dichos valores han permitido que la celulosa bacteriana sea utilizada como material de refuerzo en redes poliméricas, a través del anclaje de agentes terapéuticos o del mantenimiento de la forma y contorno de los andamios. También se ha utilizado como sustituto temporal de la piel en el tratamiento de heridas, quemaduras y úlceras, así como en implantes dentales o transductores acústicos (Credou y Berthelot 2014).



Figura 2.2. Celulosa bacteriana.

Fuente: <https://www.granadaenlared.com/ciencia/20121031/la-estacion-experimental-del-zaidin-logra-la-hiperproduccion-de-celulosa-bacteriana/>

2.2 Acido Poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico, su estructura se muestra en la Figura 2.3.

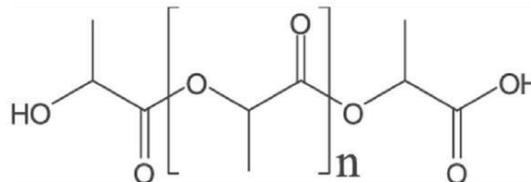


Figura 2.3. Estructura del ácido poliláctico.

Fuente: (Vargas-Villagran et al. 2014).

El ácido poliláctico se obtiene mediante la polimerización del monómero de ácido láctico. El poli(ácido L-láctico) (PLLA) o el poli(D, L-ácido láctico) (PDLLA) se pueden obtener utilizando dos estereo-isómeros, el D (+) o el L (-), este último obtenido de forma natural. El ácido poliláctico es considerado un poliéster compuesto de bloques de construcción de ácido láctico. Se mantiene sólido hasta

los 70°C, después se vuelve maleable y puede formar películas y fibras. Se puede obtener de diversos recursos agrícolas renovables como la caña de azúcar y el maíz, por medio de polimerización láctica (Messimer et al., 2018).

En sus inicios el PLA no tuvo aplicaciones notables debido a su limitado peso molecular, poca disponibilidad y alto costo de producción en comparación con otros polímeros comerciales; sin embargo debido a que demostró tener buena compatibilidad con el cuerpo humano, fue usado en el ramo de la medicina en aplicaciones como implantes y en la liberación controlada de fármacos (Chariyachotilert et al., 2012). Con investigaciones realizadas y el desarrollo de nuevas tecnologías de síntesis, las desventajas de este polímero fueron solucionadas y sus aplicaciones han ido en constante crecimiento.

El PLA es biocompatible, biodegradable, no tóxico y no cancerígeno para los seres humanos; tiene buenas propiedades mecánicas y plasticidad térmica, por lo que ha reemplazado a polímeros convencionales extraídos del petróleo. Sus aplicaciones incluyen las industrias textil, agrícola, farmacéutica y química (Ponce Cahuasqui 2021).

El PLA no puede ser degradado directamente por microorganismos, se da en forma abiótica, vía hidrolítica, a temperaturas mayores de 50-60°C (Mohee y Unmar 2007). Esta característica es de gran interés, debido a que el PLA no suele contaminarse con hongos y bacterias, de ahí su uso en aplicaciones alimenticias.

Al PLA se le agregan plastificantes, con el propósito de mejorar sus condiciones de procesamiento, fragilidad, rigidez, resistencia mecánica, estabilidad térmica, así como sus costos. La eficiencia del plastificante depende de la miscibilidad con el polímero y su peso molecular; en general, los plastificantes con un peso molecular más bajo son más eficientes. El grado de miscibilidad también es un factor importante, debido a que, si el aditivo y el material base son compatibles, se pueden evitar la separación de fases (Calderaro et al., 2006).

2.3. Electrohilado (electrospinning)

La técnica de electrohilado ha demostrado ser una técnica muy versátil, tanto en el tipo de soluciones, disolventes, como en el montaje del equipo. Se ha utilizado para la producción de nanofibras a partir de polímeros naturales y sintéticos. Esto debido a la alta superficie de contacto y porosidad que poseen. Las nanofibras se han aplicado en filtración, biología, conversión de energía y agricultura (Li y Bou-Akl, 2021).

El proceso de electrohilado consiste en bombear una solución de polímero a través de una jeringa, para formar una gota en la punta de la aguja. Al aplicar un voltaje alto se forma un “cono de Taylor”, posteriormente se forma un fino hilo de solución de polímero. Luego, durante el vuelo del polímero el solvente empleado se evapora, dejando una fibra sólida en el colector conectado a tierra por un electrodo (Babitha, et al. 2017), como se muestra en la Figura 2.4.

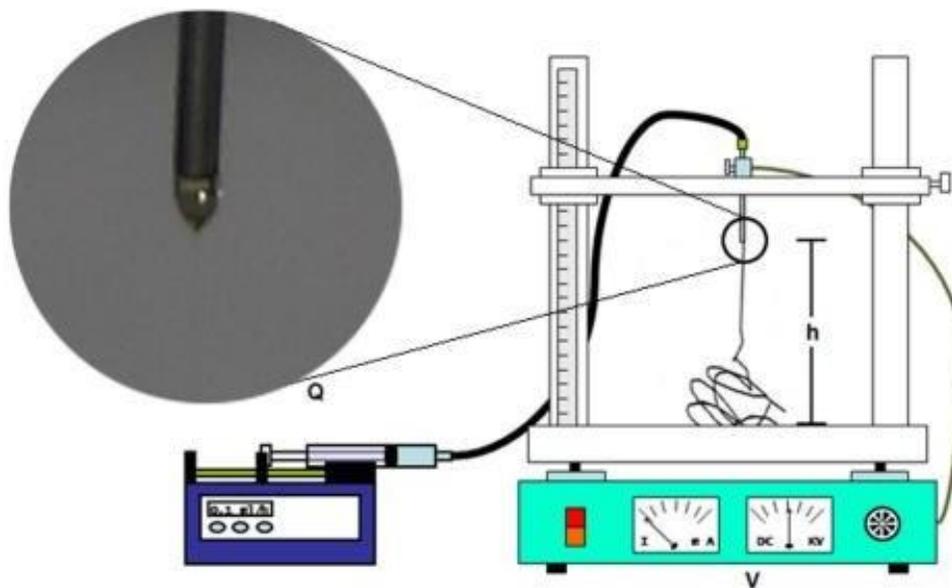


Figura 2.4. Partes básicas de una electrohiladora.

Fuente: (García-Fernández et al., 2011)

El proceso de electrohilado puede producir fibras con diámetros entre 3 nm y 1 μm (Fernández-Saiz, et al., 2009). El sistema básico de electrohilado, puede ser horizontal o vertical; el primero ayuda a prevenir la contaminación de la muestra por posibles goteos de la solución, mientras que el vertical es ayudado por la gravedad para que avance la disolución.

Los polímeros son dieléctricos, en presencia de un campo eléctrico; se consideran como un arreglo de dipolos eléctricos microscópicos tanto de cargas negativas y positivas (Dekker, 2011). Se mantienen en su lugar debido a la acción de fuerzas atómicas y moleculares, y solo cambian su posición ligeramente en respuesta a fuertes campos eléctricos externos, dando lugar al estiramiento. Se conocen como cargas ligadas en contraposición a las cargas libres que determinan la conductividad (Fano, et al., 1960). Para mejorar las propiedades dieléctricas se emplean disolventes con altas constantes dieléctricas (Lee et al. 2003).

Los parámetros involucrados durante el proceso de electrohilado se muestran en la Tabla 2.2. Estos se agrupan en el proceso, la solución y el medio ambiente.

Tabla 2.2. Parámetros en el electrohilado.

Proceso	Solución	Ambientales
Voltaje	Solvente	Humedad
Caudal	Concentración de polímero	Temperatura
Distancia aguja-colector	Viscosidad	
Diámetro de la aguja	Conductividad de la solución	

El voltaje que se aplica depende del tipo polímero que se utiliza. Al incrementar el voltaje se forman nanofibras de menor diámetro, debido al estiramiento de la disolución polimérica y a la repulsión de carga dentro del chorro de polímero (Sill y von Recum, 2008). Un aumento de voltaje por encima del valor crítico del polímero

formará perlas o nanofibras en perlas. Lo anterior implica que existe una relación entre el aumento del voltaje y la velocidad del chorro para el mismo caudal, con la disminución del tamaño del cono de Taylor.

La Figura 2.5 muestra el mecanismo del efecto de las cargas sobre el polímero, cuando se aplica un alto voltaje a la disolución, la cual es sostenida por su tensión superficial y genera una carga en la superficie del líquido (Haider, et al., 2018). La repulsión de carga recíproca y la contracción de las cargas superficiales al contra-electrodo provocan una fuerza directamente opuesta a la tensión superficial. A medida que aumenta la intensidad del campo eléctrico, la gota hemisférica formada en la punta de la aguja cambia su forma a una cónica (Laudenslager y Sigmund, 2012).

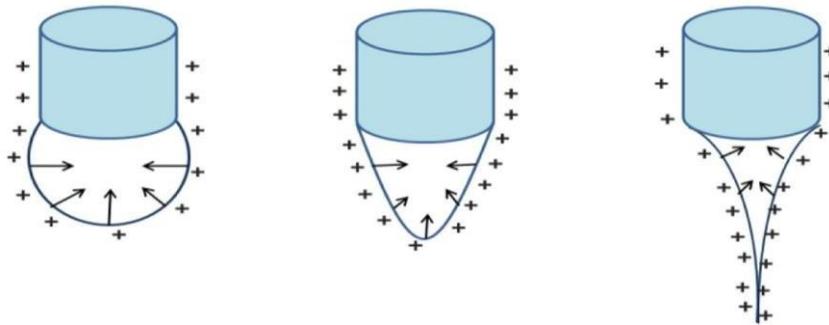


Figura 2.5. Cambios en la gota de la jeringa de la disolución al incrementar el voltaje (Fuente: Haider, et al., 2018).

El caudal o flujo de la disolución polimérica depende del tipo de polímero. Un aumento por encima del valor crítico podría producir perlas, aunado a un aumento de porosidad y diámetro de las nanofibras, por lo cual se sugiere una tasa de flujo mínima para formar un cono de chorro estable. Durante el proceso de electrohilado, los chorros retrocedidos son reemplazados continuamente por chorros de cono, para formar nanofibras con un amplio rango de diámetros (Zargham, et al., 2012). En la Figura 2.6, se muestra la formación de varios chorros de caudal y el efecto de la velocidad de flujo.

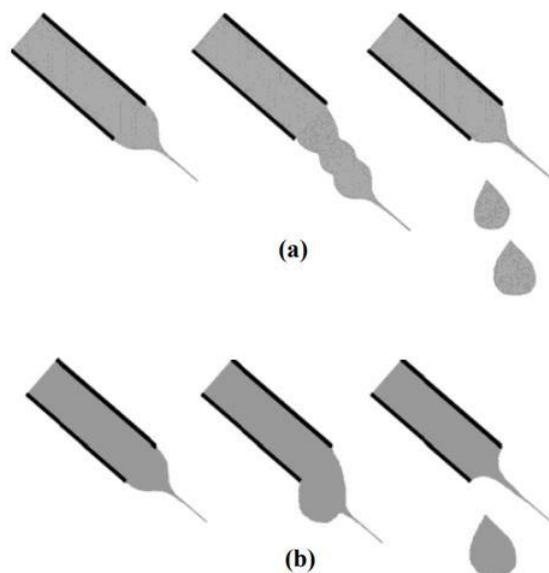


Figura 2.6. Tipos de chorro cargado en el proceso de electrohilado: (a) flujo de 1 mL/h y (b) 1.5 mL/h.

(Fuente: Zargham, et al., 2012)

La formación de perlas y estructuras en forma de cinta, cuando se utiliza un alto caudal se atribuye principalmente a la no evaporación del disolvente y al bajo estiramiento de la solución, durante el vuelo entre la aguja y el colector metálico. Un aumento del caudal puede provocar el aumento del diámetro de las nanofibras (Li y Wang, 2013).

La morfología de las nanofibras depende de la distancia entre la aguja y el colector. Con una adecuada distancia se pueden producir nanofibras suaves y uniformes, mientras que con una distancia pequeña se producen fibras defectuosas y de gran diámetro. También la morfología depende del tiempo de deposición y de la tasa de evaporación (Matabola y Moutloali 2013; Bhardwaj y Kundu 2010).

La concentración de la disolución polimérica afecta directamente al estiramiento del chorro; cuando la concentración es baja, el campo eléctrico aplicado y la tensión superficial hacen que las cadenas de polímero entrelazadas se rompan en

fragmentos antes de llegar al colector. Estos fragmentos provocan la formación de perlas o nanofibras (Figura 2.7). Un aumento en la concentración de la disolución polimérica genera un aumento en la viscosidad, con lo cual se incrementa el número de entrecruzamientos de cadenas en el polímero, los cuales superan a la tensión superficial, esto produce nanofibras electrohiladas uniformes sin cuentas (Haider, et al., 2013).

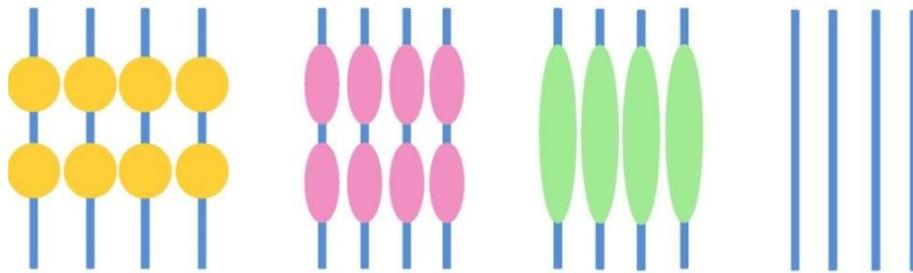


Figura 2.7. Morfología de nanofibras electrohiladas conforme varía la viscosidad.

(Fuente: Zargham, et al., 2012).

Las morfologías de las perlas cambian de una forma de gota redonda (con soluciones de baja viscosidad), a una gota elíptica o estirada (Zargham, et al., 2012). La conductividad de la disolución afecta directamente al cono de Taylor, así como al diámetro de las nanofibras. Con una conductividad alta, se incrementa la carga en la superficie de la gota para formar el cono de Taylor, y causa disminución en el diámetro de la fibra (Sun, et al., 2014).

La conductividad de una solución de polímero puede controlarse mediante la adición de una sal apropiada. La adición de sal afecta el proceso de electrohilado de dos maneras: (a) aumenta el número de iones en la solución de polímero, lo que da como resultado el aumento de la densidad de carga superficial del fluido y la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico aplicado y (b) aumenta la conductividad de la solución de polímero, lo que resulta en la disminución del

campo eléctrico tangencial a lo largo de la superficie del fluido (Haider, et al., 2018).

Cuando el campo eléctrico tangencial disminuye considerablemente con el aumento de la conductividad de la disolución, la fuerza electrostática a lo largo de la superficie del fluido también disminuye, por lo que el cono de Taylor se ve afectado en forma negativa. Las fuerzas de Coulomb y electrostáticas modifican el alargamiento y adelgazamiento del chorro recto, lo cual influye sobre el diámetro de las nanofibras (Angamma y Jayaram, 2011).

La selección del disolvente requiere que el polímero empleado sea soluble y con un punto de ebullición moderado. Un disolvente con alta volatilidad, se evapora durante el vuelo desde la punta al colector, logrando nanofibras lisas y sin perlas. La deposición de nanofibras que contienen disolventes en el colector, provocan la formación de nanofibras en forma de perlas. A medida que el chorro de fibra viaja a través de la atmósfera hacia el colector, se produce una separación de fases antes de que se depositen las fibras sólidas de polímero, un proceso que está muy influenciado por la volatilidad del solvente (Sill y von Recum 2008).

La humedad y la temperatura son factores que influyen en el diámetro y la morfología de las nanofibras. La humedad puede modificar las propiedades mecánicas, el diámetro y la porosidad de las nanofibras (Pelipenko et al., 2013). La temperatura provoca el cambio del diámetro promedio de las nanofibras, ya que aumenta la velocidad de evaporación del solvente y disminuye la viscosidad de la solución (De Vrieze, et al., 2009).

Se han obtenido nanofibras de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar, mediante electrohilado; en este proceso se modifica la celulosa hasta obtener acetato de celulosa. Se obtuvieron fibras de 258 nm de diámetro con buena resistencia a la temperatura. Cuando se minimizó la velocidad de flujo, se obtuvieron fibras más delgadas (Muñoz Prieto 2017).

2.4. Impresión 3D

El concepto de impresión en 3D fue propuesto por primera vez por Charles W. Hull, en 1984, utilizando estereolitografía (SLA), para hacer objetos con resinas líquidas. Ahora la impresión en 3D es más conocida y usada, no sólo en el ámbito de la manufactura sino en diversas áreas de conocimiento.

Tabla 2.3. Principales técnicas de impresión en 3D.

Técnica	Descripción
Modelado por Deposición Fundida (FDM)	Se utilizan termoplásticos que funde en un estado semilíquido. La extrusión se realiza por algoritmos controlados por computadora.
Estereolitografía (SLA)	Se utiliza plástico líquido, una plataforma perforada y láseres UV.
Sinterización por láser selectiva (SLS)	Pequeñas partículas de plástico, vidrio o cerámica se fusionan con un láser de alta potencia.
Fabricación de objetos laminados (LOM)	Se pegan y cortan capas de papel laminado adhesivo o láminas de plástico, para crear objetos complejos.
Fusión por haz de electrones (EBM)	Se utiliza un haz de electrones de alta energía, enfocados para fundir el metal que se encuentra al alto vacío.
Fusión selectiva por láser	Se utiliza un rayo láser para derretir al metal y crear objetos complejos.

Actualmente, se conocen impresoras que funcionan mediante el Modelado por Deposición Fundida (FDM), las cuales pueden imprimir varios objetos al mismo tiempo. Las principales ventajas del uso de la impresión en 3D son: variedad de materiales, cambio fácil de material y bajos costos. Sus desventajas incluyen: baja

velocidad de impresión en objetos de gran tamaño, necesidad de crear soportes o estructuras de apoyo en las caras inclinadas (voladizo) y una baja resistencia en el eje Z de los objetos impresos (Espalin et al., 2014) (Durgun and Ertan 2014).

La impresión en 3D es un proceso para construir objetos físicos en tres dimensiones a partir de modelos digitales, mediante la deposición sucesiva de capa por capa de materiales, como plástico, metal, cerámica y células vivas (Bhatia y Ramadurai, 2017). La impresión en 3D ha permitido fabricar productos para las áreas de la salud y medicina; aeronáutica y tecnología espacial; industria automotriz, textil y alimentaria; arte y moda; arquitectura y construcción (Ozbolat, Peng y Ozbolat, 2016), entre otros. En la actualidad existen diversas técnicas de impresión en 3D, que utilizan diferentes materiales e impresoras, como las mostradas en la Tabla 2.3.

Entre los años de 1988 y 1990 se desarrolló la impresión en 3D por Modelado por Deposición Fundida (FDM), por Scott Crump (Kotikian et al., 2018). En este, se deposita el material capa por capa hasta conformar la pieza en su totalidad. El material empleado se conoce como filamento y viene en una bobina que gira por la fuerza de un extrusor; este material es fundido por un sistema calefactor, que depende del modelo de la impresora. El cabezal del extrusor se puede mover en los tres ejes (X, Y, Z), por medio de motores de paso o servo motores (de Ciurana et al., 2013). La impresora 3D por Modelado por Deposición Fundida (FDM), consta de un extrusor, motores para los movimientos en los ejes y una fuente de poder, como se muestra en la Figura 2.8.

El software utilizado para la impresión en 3D funciona mediante la unidad de fabricación asistida por computadora (CAM), también conocida como control deslizante. El robot de impresión sigue un conjunto de instrucciones mecánicas, transmitidas por el software de control a una interfaz en tiempo real (Kamran y Saxena 2016). El proceso de impresión se lleva a cabo conforme al diagrama mostrado en la Figura 2.9.

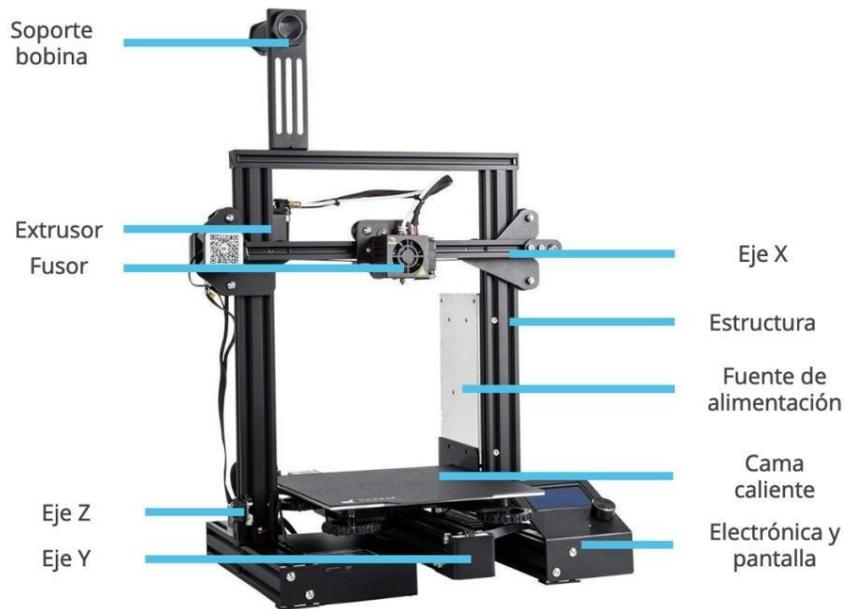


Figura 2.8. Partes de una impresora 3D que funciona por Modelado por Deposición Fundida (FDM).

Fuente: <https://bitfab.io/es/blog/partes-impresora-3d/>

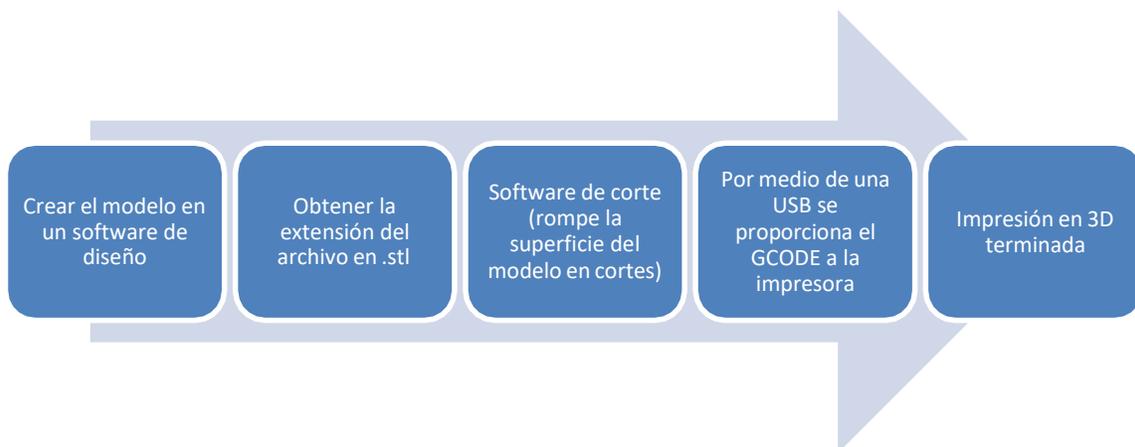


Figura 2.9. Diagrama del proceso de impresión en 3D.

2.5 Filamentos utilizados en el Modelado por Deposición Fundida (FDM)

La selección del filamento debe tener en cuenta las características finales del producto, la calidad en el acabado, la temperatura de fusión, los parámetros de impresión y sus propiedades mecánicas. Se han desarrollado filamentos con fibras para mejorar las propiedades químicas, mecánicas, térmicas, ópticas y magnéticas. Se cuenta con filamentos con partículas metálicas, por ejemplo de cobre. Algunos de ellos con casi la dureza de los aceros, pero más ligeros y de bajo costo.

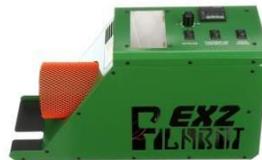
Tabla 2.4. Principales tipos de filamentos obtenidos por FDM y sus características.

Filamento	Características	Temperatura de extrusión (°C)	Temperatura de cama (°C)
Ácido poliláctico (PLA)	Material duro y quebradizo, con una amplia gama de colores; tiene nula contracción y deformación. Se utiliza en prototipos y juguetes.	205 ± 15	50 ± 5
PLA, ABS o nylon con fibras	Incrementan la resistencia y disminuyen el peso en las piezas impresas. Se utilizan fibras cortas o continuas.	Depende del tipo de fibra	Depende del tipo de fibra
Híbridos con PLA	Se obtienen con diferentes colores, acabados. Se agrega 30% de materiales, como bambú, corcho, madera o polvos metálicos.	Depende del material agregado	Depende del material agregado

Para el material de refuerzo se consideran la forma, tamaño, distribución, orientación y cantidad. Estas propiedades permiten que el filamento compuesto presente excelentes propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y alto

módulo de elasticidad (Pontón and Guerrero, 2011). La Tabla 2.4, muestra las características los filamentos producidos con ácido poliláctico (PLA).

La incorporación de fibras, partículas o nanomateriales a los filamentos producidos por FDM ha tomado gran relevancia debido a las propiedades que se pueden lograr. Existen en el mercado equipos de extrusión para producir filamentos, entre ellos el FilaBot, FilaStruder y Lyman Filament Struder. En el FilaBot se puede controlar el proceso mediante el control de la temperatura. Se pueden utilizar los residuos generados por piezas producidas en 3D. El FilaBot puede utilizar accesorios para mejorar el proceso (Figura 2.10).



a)



b)

Figura 2.10. Extrusor FilaBot: a) FilaBot modelo X2, b) FilaBot modelo X2 con accesorios.

Fuente: <https://www.filabot.com/collections/ex2-extruder/products/filabot-original-ex2>

El FilaStruder es un kit para ser ensamblado, junto con sus accesorios. Se fabrica en aluminio 6061. Tiene un buen control de la temperatura y de aislamiento (Figura 2.11).



Figura 2.11. FilaStruder ensamblado.

Fuente: <https://www.filastruder.com/collections/filastruders-accessories/products/filastruder-kit?variant=323882043>

El Lyman Filament Struder II es un kit que contiene las piezas y el software con las instrucciones de producción. Es simple y muy económico comparado con otros disponibles en el mercado (Figura 2.12).

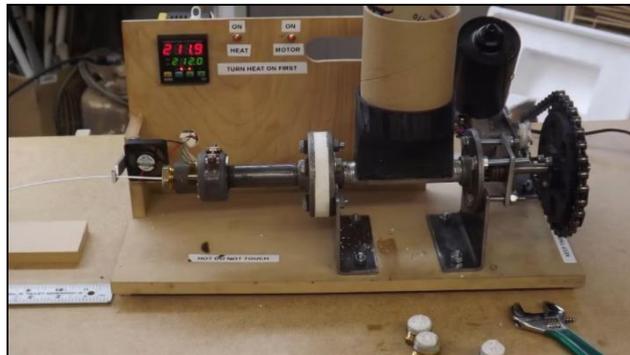


Figura 2.12. Extrusora Lyman Filament Struder II.

Fuente: <https://www.thingiverse.com/thing:34653>

La fabricación de los filamentos por FDM se realiza en una extrusora. Se pueden utilizar polímeros termoplásticos, elastómeros y en algunas ocasiones termofijos. La selección de la extrusora se realiza conforme al material de trabajo (PLA, ABS, nylon), al intervalo de temperaturas de fundición y la velocidad de extrusión. El volumen de producción es un factor determinante.

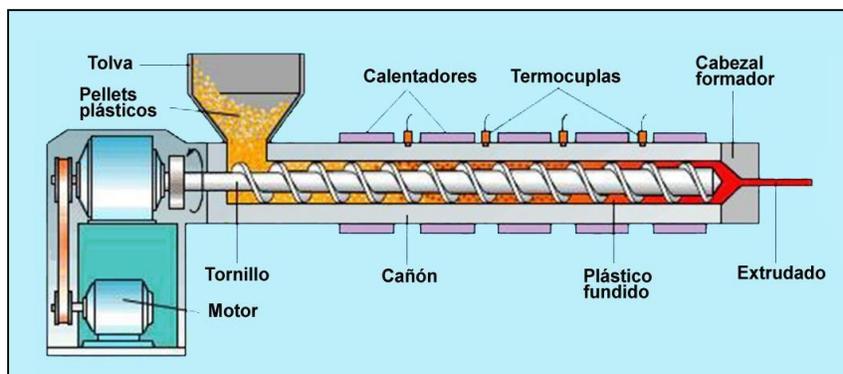


Figura 2.13. Esquema de una extrusora.

Fuente: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/03/extrusion-de-materiales-plasticos.html>

La extrusora consta de un cilindro, en donde se localiza un husillo (tornillo sinfín) y por medio de un sistema de calentamiento funde el material alimentado en la tolva (Figura 2.13). Se pueden incluir polvos o granos (pellets) que son alimentados en la tolva. Finalmente, el fundido se hace pasar a través de un orificio para darle forma al material.

2.6. Propiedades mecánicas de materiales compuestos

Las propiedades mecánicas en materiales compuestos se definen como la capacidad que tiene cada uno de los elementos que componen, de resistir fuerzas o cargas externas aplicadas. Los materiales compuestos se someten a pruebas de tensión, compresión, flexión, impacto, entre otras; que son determinantes para la utilidad del material, su tiempo de vida y su aplicación. La resistencia a la tensión y a la compresión son las propiedades mecánicas más estudiadas en los materiales compuestos. En la prueba de tensión se determina la resistencia a la rotura. En la de compresión, la carga axial que un material puede soportar. Los módulos de elasticidad permiten establecer la relación entre los esfuerzos aplicados y las deformaciones producidas. Otras propiedades que se estudian en materiales compuestos son la densidad, la capacidad de absorción de agua y el porcentaje

de hinchamiento. La densidad se relaciona directamente con las propiedades mecánicas, ya que cuanto más denso es el material más rígido y duro se vuelve. (López and Rojas 2018).

Se han realizado investigaciones de materiales compuestos elaborados con ácido poliláctico (PLA) y fibras naturales, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas y disminuir el impacto al medio ambiente con la producción de materiales verdes y amigables con el medio ambiente. Las fibras naturales presentan ventajas como: baja densidad, valores altos en propiedades mecánicas, ser biodegradables, de bajo costo, disponibilidad en grandes cantidades y no son tóxicas (Zini and Scandola 2011).

La nanocelulosa es uno de los materiales de refuerzo más prometedores para materiales compuesto, debido a su alta rigidez y resistencia, así como a su alta capacidad para construir una red. La obtención de estos materiales se ha realizado mediante extrusión, compresión en caliente, o por electrohilado (Kalia et al., 2013).

2.7. Modelamiento y diseño por el Método de los Elementos Finitos (FEM)

El Método de los Elementos Finitos (FEM por sus siglas en inglés), también conocido como análisis de elementos finitos, es una técnica computacional utilizada para obtener soluciones aproximadas en problemas de ingeniería. Es muy utilizado para estudiar el comportamiento de sólidos formados con diferentes materiales, de formas complejas y sujetos a diferentes fuerzas externas; reduciendo la incertidumbre del comportamiento de diferentes formas. Permite reducir el número de ensayos de laboratorio, lo cual repercute en el ahorro económico (Esqueda Oliva et al., 2005).

Dependiendo del tipo de problema se pueden tener variables como: desplazamiento, velocidad, temperatura, transferencia de calor, entre otras; las

cuales deben satisfacer las ecuaciones diferenciales dentro de un dominio conocido o campo. A estas variables se les denomina variables de campo, es decir variables dependientes de las ecuaciones diferenciales. El FEM facilita la visualización del flujo de esfuerzos en las estructuras, que es fundamental para el diseño. Considera una estructura como un ensamble de partículas de tamaño finito, denominadas elementos finitos. La discretización o modelaje es el proceso de conversión de la estructura de elementos finitos.

3. Planteamiento del problema

3.1. Hipótesis

Los valores de las propiedades mecánicas del material compuesto producido con ácido poliláctico y celulosa, obtenida por electrohilado y bacterias, serán mayores que los del ácido poliláctico puro.

3.2. Objetivos

1. Diseñar una máquina electrohiladora que tenga movimiento en los tres ejes axiales, con ayuda del software Solidworks.
2. Obtener celulosa nano-fibrilada (CNFs), por la técnica de electrohilado, considerando el voltaje y la distancia aguja-plato colector.
3. Obtener nanocelulosa bacteriana (BC), mediante la bacteria *Gluconoacetobacter Xilinus*, y determinar la capacidad de su producción de acuerdo a dos fuentes de carbono.
4. Caracterizar la celulosa nano-fibrilada (CNFs) y la bacteriana (BC), mediante microscopía electrónica de barrido SEM y por espectroscopía ATR-FTIR.
5. Obtener los filamentos de ácido poliláctico y celulosa (CNFs y BC), mediante una extrusora.
6. Obtener las probetas para tensión y compresión por medio de una impresora 3D que funciona mediante Modelado por Deposición Fundida (FDM).
7. Evaluar las propiedades mecánicas de tensión y compresión, en una máquina universal de pruebas. Realizar su análisis mediante el software MINITAB.
8. Analizar los datos obtenidos experimentalmente, mediante simulaciones por el Método de los Elementos Finitos (FEM).

3.3. Justificación

El cuidado y respeto por el medio ambiente no es un tema nuevo; muchas de las investigaciones en los últimos años se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales con ciclos de vida más respetuoso con el medio ambiente. Los nanocompuestos de ácido poliláctico (PLA) con celulosa son un ejemplo de ello. La celulosa ha mostrado ser capaz de actuar como material de refuerzo, en aplicaciones de envasado, automoción y construcción, entre otras. Por estas razones, en esta tesis, se utilizaron materiales naturales para la producción de filamentos de PLA y celulosa. La celulosa que se utilizó en el electrohilado fue obtenida del nopal, mientras que la celulosa bacteriana utilizó la bacteria *Gluconacetobacter xylinus* que se obtuvo a partir de vinagre de sidra de manzana. En este sentido el uso de estas celulosas favorecerán la biodegradación y en consecuencia ayudarán al medio ambiente.

4. Materiales y Procedimientos

4.1. Esquema de las actividades realizadas

Las actividades realizadas durante el trabajo de tesis, se muestran en el esquema de la Figura 4.1.

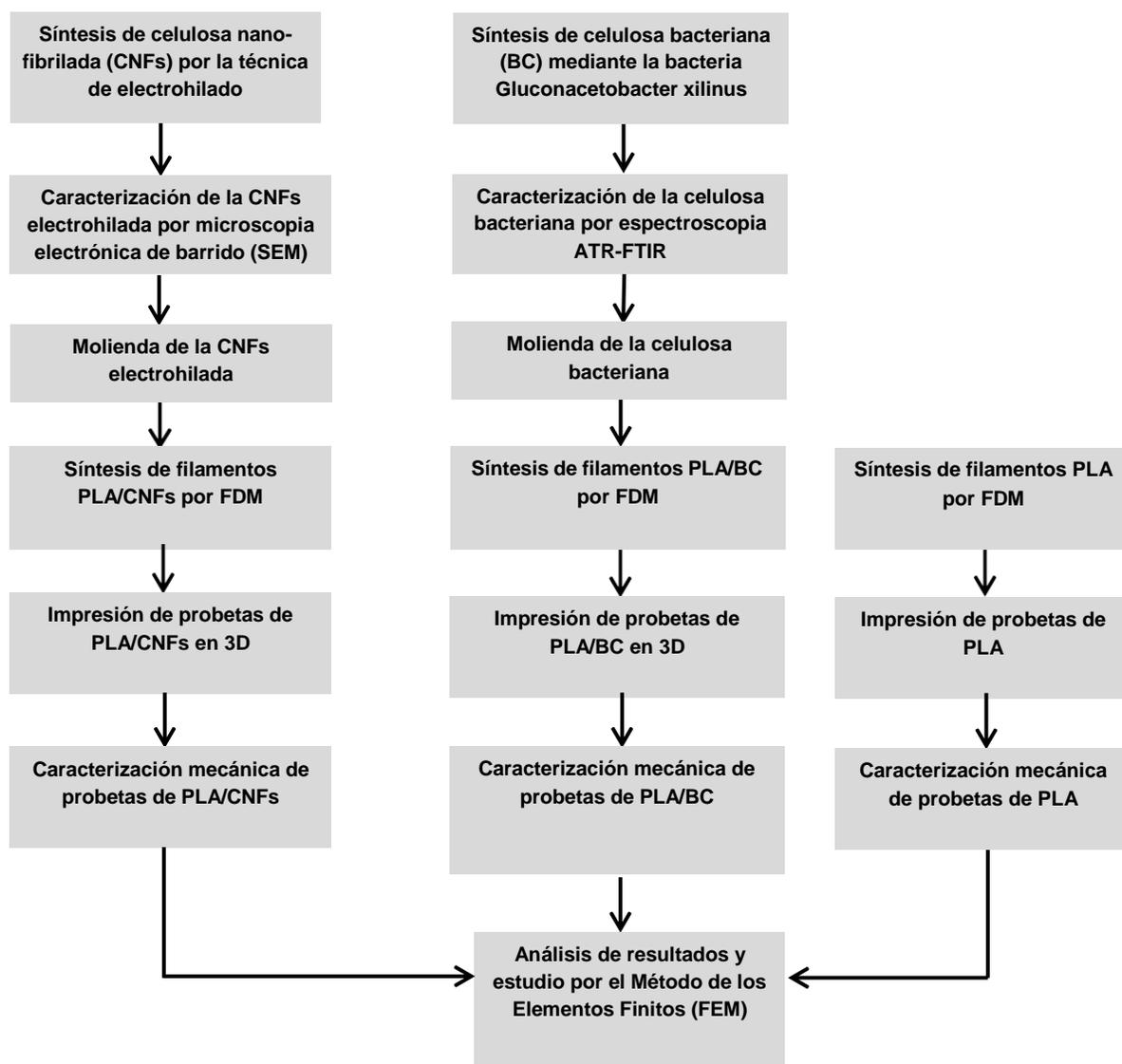


Figura 4.1. Actividades realizadas durante el trabajo de tesis.

Se llevó a cabo la síntesis de los dos tipos de celulosa: celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenida por electrohilado, y celulosa bacteriana (BC), utilizando la bacteria *Gluconoacetobacter Xilinus*. Posteriormente, se lleva a cabo su caracterización y su molienda. Se producen los filamentos de PLA/celulosa por extrusión, con diámetros promedio de 1.75 mm. Después, se realiza la impresión de las probetas en 3D, para ser sometidas a tensión y compresión en una maquina universal de pruebas. Finalmente, estos resultados experimentales son analizados por el Método de los Elementos Finitos (FEM).

4.2. Celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenida por electrohilado

La máquina de electrohilado conto con una bomba inyectora para la solución, una fuente de poder de alto voltaje y un colector. Estos dispositivos inciden en la textura, morfología, diámetro, y en la formación de redes o andamios en 1D, 2D y 3D de las nanofibras. La electrohiladora se diseñó para tener movimiento en las tres dimensiones, programado por un software que utiliza una placa electrónica arduino para su funcionamiento. Esta placa contiene un microcontrolador reprogramable y una serie de pines hembra para establecer conexiones entre el microcontrolador y sensores y/o actuadores (Figura 4.2).



Figura 4.2. Placa electrónica arduino modelo UNO.

Fuente: <https://store.arduino.cc/products/arduino-uno-rev3/>

La celulosa es obtenida del nopal y fue proporcionada por una empresa local. Para su disolución a temperatura ambiente, se utilizó el disolvente 2,2-Dimethoxypropano, adquirido en Sigma Aldrich. Una vez que la celulosa se muestra homogénea, se coloca en la jeringa para comenzar el proceso de electrohilado.

Uno de las principales limitantes en el uso de la técnica de electrohilado es la poca producción que se obtiene; por lo cual se diseñó un dispositivo propio que sujeta a un número mayor de agujas, con la finalidad de obtener mayor producción (Figura 4.3).

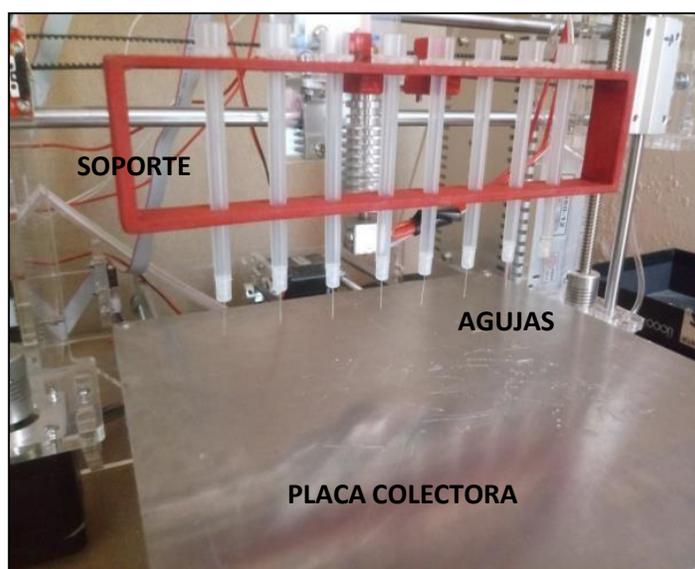


Figura 4.3. Electrohiladora con soporte para varias agujas.

La preparación de las muestras siguió un diseño factorial 2k sin réplica, con dos niveles, inferior (-1) y superior (+1). Las variables fueron: Concentración (%), voltaje (kV), Distancia entre la aguja y el colector (mm) y Caudal (mL/h). Se analizaron los resultados de 16 muestras, como se muestra en la Tabla 4.1.

En el diseño de la electrohiladora se establecieron las formas finales de producción; para lo cual se diseñaron placas con ciertas formas para que la aguja

colocara material dentro de ellas (Figura 4.4). Para el movimiento de la aguja se creó un archivo G-CODE.

Tabla 4.1. Muestras con cuatro variables a dos niveles para la obtención de CNFs por electrohilado.

Muestra	Concentración (%)	Voltaje (kV)	Distancia (mm)	Caudal (mL/h)
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

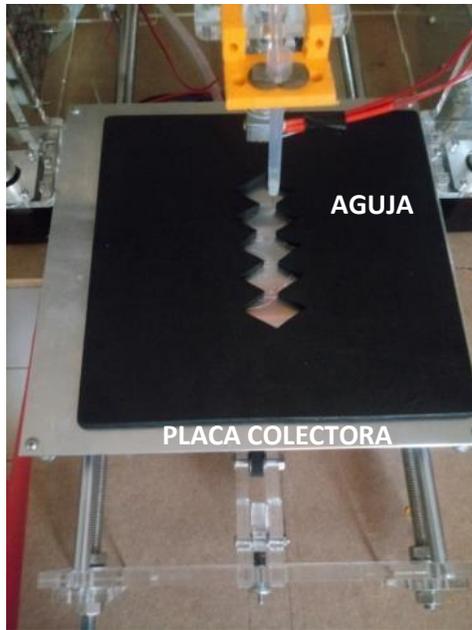


Figura 4.4. Máquina electrohiladora siguiendo el contorno de una forma establecida.

Las formas de celulosa nano-fibrilada (CNFs) se muestran en la Figura 4.5; se pueden observar formas dentadas, cuadradas y circulares. Cabe mencionar que el electrohilado a altas concentraciones provoca una disminución en la formación de nanocelulosa, debido al aumento de la viscosidad en la disolución.

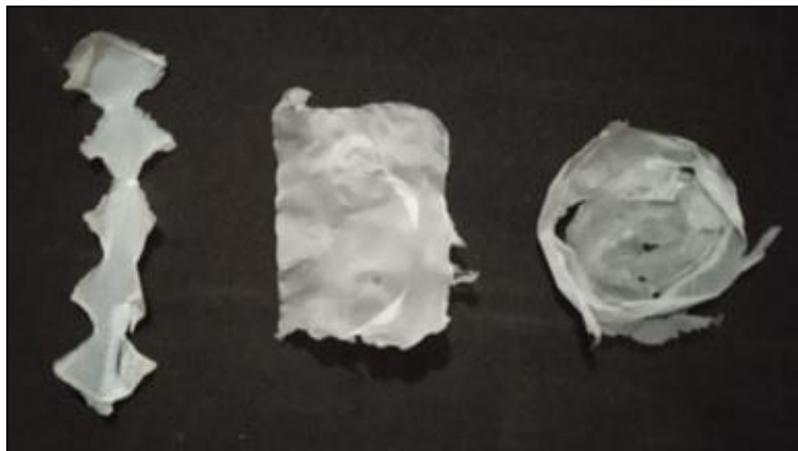


Figura 4.5. Formas de la celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenidas por electrohilado.

4.3 Síntesis de nanocelulosa bacteriana (BC)

La síntesis de nanocelulosa bacteriana (BC) se llevó a cabo utilizando la bacteria *Gluconacetobacter xylinus* en un bioreactor estático. La bacteria se obtuvo a partir del vinagre de sidra de manzana. Como medio de cultivo se utilizó Hestrin y Schramm, cuya composición fue: glucosa (20 g/L), peptona (5 g/L), extracto de levadura (15 g/L), fosfato disódico (2.7 g/L) y ácido cítrico (1.15 g/L). El pH se ajustó a 5.5 usando hidróxido de sodio 0.1 N; mientras que el medio de cultivo se esterilizó en autoclave a 15 psi y 121°C durante 15 min. Posteriormente, se colocaron en tubos de ensayo, 9 mL del medio de cultivo y 1 mL de vinagre de sidra de manzana. Dichas mezclas se homogeneizaron con un agitador y se incubaron durante 6 días a 32°C. Pasado el tiempo de incubación, se seleccionaron los tubos de ensayo con mayor turbidez y con la presencia de crema de color blanco en su superficie, para utilizar el sobrenadante en los biorreactores.

Los biorreactores fueron esterilizados en autoclave a 15 psi y 121°C por 15 min. Se colocó en los bioreactores 1 mL de la solución obtenida del cultivo Hestrin y Schramm, así como sorbato de potasio (0.13%), sacarosa (12.66%), extracto de levadura (1.26%), cloruro de calcio (0.76%), fosfato de potasio (0.37%), agua destilada (84.9%) y la fuente de carbono.

Es sabido que el mayor rendimiento de celulosa se logra con glucosa; sin embargo, una alta concentración de esta puede inhibir el crecimiento y la producción celular, así como disminuir el pH, debido a la acumulación de ácidos (ceto)-glucónicos.

Se utilizaron dos fuentes de carbón, azúcar y melaza de remolacha, cuyos porcentajes se variaron para conocer su efecto en la producción de celulosa bacteriana. Los bioreactores se cubrieron con un paño de algodón para permitir la

aireación en el medio de cultivo, con el fin de promover el contacto con el oxígeno y lograr el crecimiento de bacterias.

Para la experimentación se utilizó un modelo factorial 2x3x2. El sustrato [melaza de azúcar (A) o remolacha (R)] como primer factor, la concentración del sustrato como segundo (10%, 20% y 30%) y el tiempo de incubación como tercero (14 y 28 días). En la Tabla 4.2 se muestran la composición y tiempos de incubación de las muestras.

Tabla 4.2. Composición y tiempos de incubación.

Muestra	Sustrato (%)	Tiempo de incubación (Días)
10 A -14D	10	14
10 A -28D	10	28
20 A -14D	20	14
20 A -28D	20	28
30 A -14D	30	14
30 A -28D	30	28
10 R -14D	10	14
10 R -28D	10	28
20 R -14D	20	14
20 R -28D	20	28
30 R -14D	30	14
30 R -28D	30	28

Durante el proceso de incubación, se analizaron las variables: producción de celulosa, pH, volumen perdido y tamaños de celulosa; estas se midieron a un nivel de significancia del 95%, según el análisis de varianza. Una vez obtenida la celulosa bacteriana se realizó un proceso de purificación con NaOH al 1%, para la eliminación de los residuos de la bacteria involucrada. Se obtuvo celulosa cristalina, libre de lignina y hemicelulosa.

4.4 Extrusión de filamentos de ácido poliláctico y celulosa nano-fibrilada (PLA/CNFs)

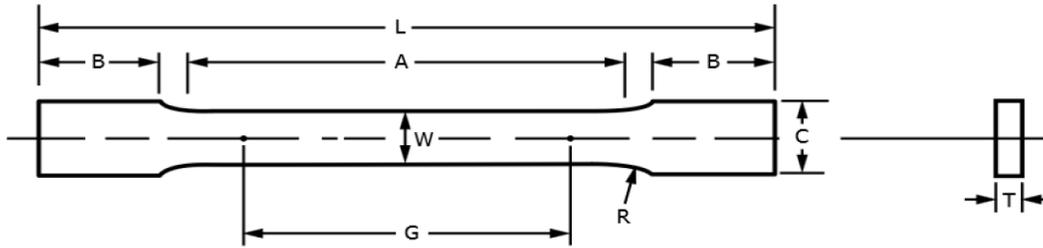
Para garantizar la homogeneidad y dispersión adecuada de la celulosa en la matriz de ácido poliláctico (PLA), y obtener los filamentos por el Modelado por Deposición Fundida (FDM), se utilizó un plastificante previó a la extrusión. Se eligió Polietilenglicol 600 (PEG600) en estado sólido, por su fácil manejo y accesibilidad. Una vez diluido el plastificante, se agregaron los pellets de PLA y se removió la mezcla; a continuación, se añadió la celulosa nano-fibrilada (CNFs), y se volvió a remover la mezcla. Posteriormente, ésta fue refrigerada durante 8 horas. Finalmente, se llevó a cabo la extrusión. En los filamentos obtenidos se midieron los diámetros cada 20 cm, para corroborar que estuvieran en el intervalo de tamaño de 1.75 ± 0.05 mm.

4.5 Elaboración de las probetas para las pruebas de tensión y compresión

Las probetas para las pruebas de tensión se imprimieron de acuerdo a las especificaciones de dimensión de la norma ASTM D638; las cuales son mostradas en la Figura 4.6. Se imprimieron cinco probetas para validar la prueba. La velocidad de prueba fue de 5 mm/min.

Las probetas cilíndricas para las pruebas de compresión se elaboraron de acuerdo a la norma ASTM D695. La velocidad de prueba fue de 1.3 mm/min.

La producción de las probetas se llevó a cabo conforme al esquema de la Figura 4.7. Primero se genera el archivo en CAD utilizando el software Solidworks, cuyas ventajas son la productividad en diseño e ingeniería, rapidez y rentabilidad. Solidworks se utiliza principalmente para crear modelos y ensamblajes en 3D. El archivo CAD contiene información del color, textura y propiedades físicas.



Símbolo	Significado	Medida (mm)
L	Longitud total de muestra	200
A	Longitud de sección reducida	60
B	Longitud de sección de agarre	50
G	Longitud interna de sección reducida	50 ± 0.10
C	Ancho de la sección de agarre	20
T	Espesor de muestra	25
W	Ancho de sección reducida	1.5 ± 0.25
R	Radio del filete	13

Figura 4.6. Dimensiones de las probetas para tensión.

Fuente: <https://cypma.mx/mecanicas/astm-d638/>.

Las probetas cilíndricas para las pruebas de compresión se elaboraron de acuerdo a la norma ASTM D695. La velocidad de prueba fue de 1.3 mm/min.

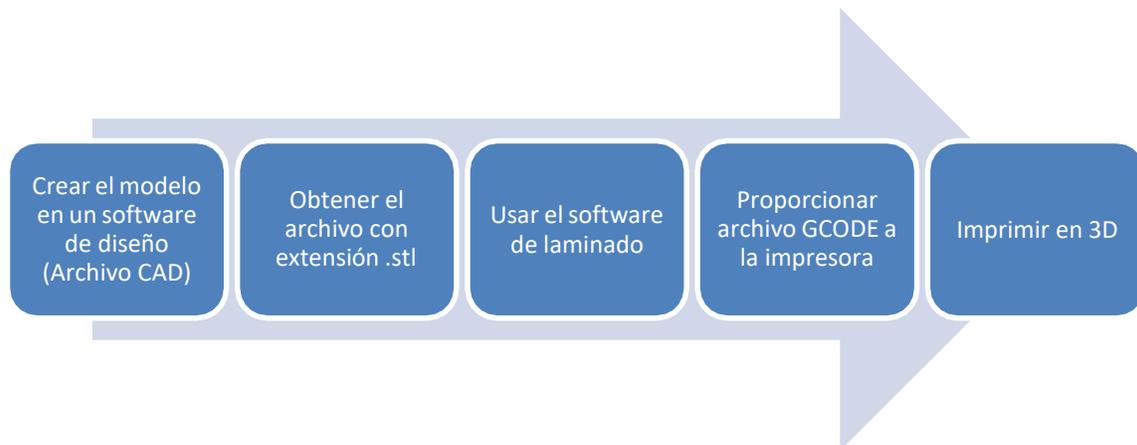


Figura 4.7. Proceso de obtención de probetas.

La producción de las probetas se llevó a cabo conforme al esquema de la Figura 4.7. Primero se genera el archivo en CAD utilizando el software Solidworks, cuyas ventajas son la productividad en diseño e ingeniería, rapidez y rentabilidad. Solidworks se utiliza principalmente para crear modelos y ensamblajes en 3D. El archivo CAD contiene información del color, textura y propiedades físicas.

Posteriormente se genera el archivo STL (STereo Lithography), mediante el software Ultimaker Cura. En este archivo se define la geometría de los objetos 3D. En la siguiente etapa se utiliza el software de laminado, el cual genera un archivo que da instrucciones a la impresora, de cómo hacer el modelo. Los parámetros que se tomaron en cuenta para las probetas para tensión y compresión, se muestran en la Tabla 4.3. El mismo software Ultimaker Cura genera el archivo en GCODE, que será utilizado por la impresora 3D. Finalmente, se realizó la impresión del objeto en una cama de impresión 3D marca PRUSA.

Tabla 4.3. Parámetros de impresión de las probetas.

Parámetro	Medida
Altura de capa	0.1 mm
Densidad de relleno	100 %
Patrón de relleno	línea
Temperatura de impresión	210°C
Temperatura de cama	60°C
Velocidad de impresión	50 mm/s

Se elaboraron tres tipos de probetas, para llevar a cabo las pruebas de tensión y de compresión, como se muestra en la Tabla 4.4. Se obtuvo filamento de PLA, así como filamentos de PLA/CNFs y PLA/BC.

Tabla 4.4. Tipos de probetas impresas.

Probeta	%PLA	% CNFs	% BC
PLA	100	0	0
PLA/CNFs	95	5	0
PLA/BC	95	0	5

4.6 Pruebas de tensión y compresión de las probetas

Las pruebas de tensión y de compresión de las probetas se llevaron a cabo en una máquina universal de pruebas Shimadzu AGS-X con celda de carga de 10 kN y software Trapezium, para el análisis de datos (Figura 4.8).



Figura 4.8. Máquina Universal de pruebas mecánicas Shimadzu AGS-X.

4.7 Prueba de hipótesis

Una prueba de hipótesis es un planteamiento que señala si se puede aceptar o rechazar una afirmación acerca de una población, dependiendo de la evidencia

proporcionada por una muestra de datos. Se utilizó esta prueba considerando las probetas de PLA con plastificante PEG600, así como las probetas con 5% de celulosa nano-fibrilada (obtenida por electrohilado), y las probetas con 5% de nanocelulosa bacteriana. Se plantearon dos pruebas de hipótesis, una para las probetas con celulosa obtenida por electrohilado (Tabla 4.5), y la otra para las que contienen celulosa bacteriana (Tabla 4.6).

Tabla 4.5. Hipótesis para determinar la influencia de la celulosa electrohilada en las propiedades mecánicas.

Hipótesis	
H_{0E}: $\mu_{1E} > \mu_2$	Hipótesis nula
H_{1E}: $\mu_{1E} \leq \mu_2$	Hipótesis alternativa

Donde:

μ_{1E} : Es la media de las probetas con 5% de celulosa obtenida por electrohilado.

μ_2 : Es la media de las probetas sin celulosa.

De acuerdo a esta hipótesis con una significancia del 95%, se acepta la hipótesis nula si la media de la resistencia a la tensión de las probetas con el 5% de celulosa obtenida por electrohilado, es mayor que la de las probetas que sin celulosa; de lo contrario se acepta la hipótesis alternativa, cuya conclusión sería que no hay efecto significativo en la resistencia a la tensión entre ambos tipos de probetas.

Para aceptar la hipótesis nula, la media de la resistencia a la tensión de las probetas con un 5% de celulosa bacteriana debe ser mayor, que la de las probetas sin celulosa. Mientras que aceptar la hipótesis alternativa implicaría que la media de la resistencia a la tensión de las probetas con celulosa bacteriana no es mayor que las probetas sin celulosa.

Tabla 4.6. Hipótesis para determinar la influencia de la celulosa bacteriana en las propiedades mecánicas.

Hipótesis	
H_0 BC: $\mu_{1BC} > \mu_2$	Hipótesis nula
H_1 BC: $\mu_{1BC} \leq \mu_2$	Hipótesis alternativa

Dónde:

μ_{1BC} : Es la media de las probetas con 5% de celulosa bacteriana.

μ_2 : Es la media de las probetas sin celulosa.

4.8. Análisis por el Método de los Elementos Finitos (FEM) con Solidworks

Una vez analizados los datos de las propiedades mecánicas de los filamentos PLA/CNFs y PLA/BC; se utilizaron estos para simular objetos mediante el uso del Método de los Elementos Finitos (FEM) y la librería de Solidworks (Woge et al., 2021).

5. Resultados

5.1. Celulosa nano-fibrilada (CNFs) obtenida por electrohilado

Se estudiaron 16 muestras con base en el diseño factorial 2k sin réplica. Se tuvieron dos niveles, inferior (-1) y superior (+1), con sus valores respectivos de concentración, voltaje, distancia y caudal, como se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Niveles y variables.

Nivel	Concentración (%)	Voltaje (kV)	Distancia (mm)	Caudal (mL/h)
-1	5	15	12	1
+1	20	20	28	3

Los resultados de las combinaciones de las variables mostrados en la Tabla 5.2, se basaron en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la celulosa nano-fibrilada (CNFs). Con estas se establecieron si las pruebas de hipótesis fueron exitosas o fallidas.

De acuerdo a la Tabla 5.2, el resultado de la muestra 13 fue Exitoso. Este tipo de muestras fueron producidas con una concentración al 5%, 15 kV de tensión, 18 cm de altura de la aguja al colector y 3 mL/h en la velocidad de la disolución. Las mejores imágenes SEM de las nanofibras obtenidas, correspondieron a las muestras 5 y 13. En el caso de las muestras número 13, estas presentan nanofibras bien definidas, homogéneas, con diámetros en un intervalo de 25 a 84 nm (Figura 5.1). Los valores de los parámetros de la muestra 13, se utilizaron para producir la mayor cantidad de celulosa y filamentos PLA/CNFs, que fue el tratamiento que mostró los resultados adecuados para producir el filamento compuesto en base a nanofibras de celulosa y PLA por medio de la extrusión de estos dos materiales.

Tabla 5.2. Niveles, combinaciones y resultados.

Muestra	Niveles				Combinaciones de variables				Resultado
	A	B	C	D	%	kV	mm	mL/h	
1	-1	-1	-1	-1	5	15	12	1	Fallido
2	+1	-1	-1	-1	20	15	12	1	Fallido
3	-1	+1	-1	-1	5	20	12	1	Fallido
4	+1	+1	-1	-1	20	20	12	1	Fallido
5	-1	-1	+1	-1	5	15	18	1	Fallido
6	+1	-1	+1	-1	20	15	18	1	Fallido
7	-1	+1	+1	-1	5	20	18	1	Fallido
8	+1	+1	+1	-1	20	20	18	1	Fallido
9	-1	-1	-1	+1	5	15	12	3	Fallido
10	+1	-1	-1	+1	20	15	12	3	Fallido
11	-1	+1	-1	+1	5	20	12	3	Fallido
12	+1	+1	-1	+1	5	15	12	3	Fallido
13	-1	-1	+1	+1	5	15	18	3	Exitoso
14	+1	-1	+1	+1	20	15	18	3	Fallido
15	-1	+1	+1	+1	5	20	18	3	Fallido
16	+1	+1	+1	+1	20	20	18	3	Fallido

Mientras que la muestra 5 presentó nanocelulosa con formas irregulares, de diferentes tamaños, algunas de ellas con partículas irregulares (Figura 5.2). No obstante, este tipo de formas son muy convenientes para ciertas aplicaciones, por ejemplo, en la formación de andamios. Las muestras restantes presentaron aspectos similares a la muestra 5 y en otros las nanofibras no se formaron en absoluto de acuerdo a las condiciones planteadas.

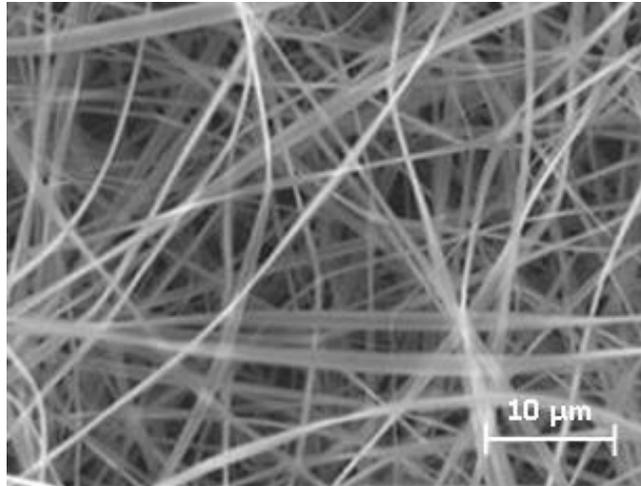


Figura 5.1. Imagen SEM de CNFs obtenida por electrohilado (muestras 13).

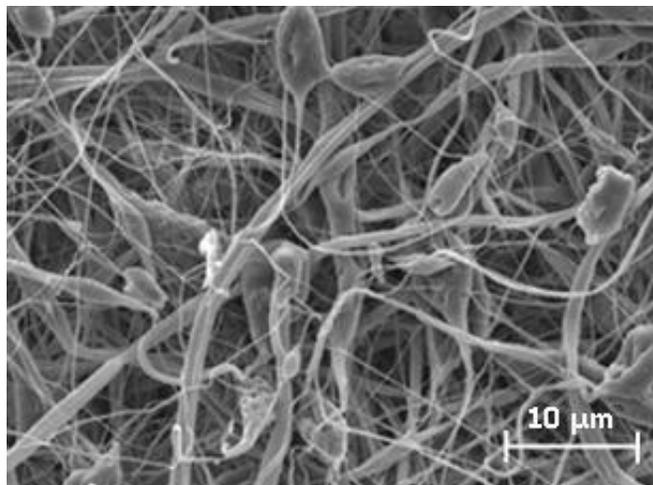


Figura 5.2. Imagen SEM de CNFs y gotas de solución (muestra 5).

5.2. Celulosa bacteriana (BC)

En la Figura 5.3 se muestra la celulosa bacteriana producida por dos fuentes de carbono: azúcar y melaza de remolacha.



Figura 5.3. Producción de celulosa bacteriana con azúcar y con melaza de remolacha, como fuentes de carbono.

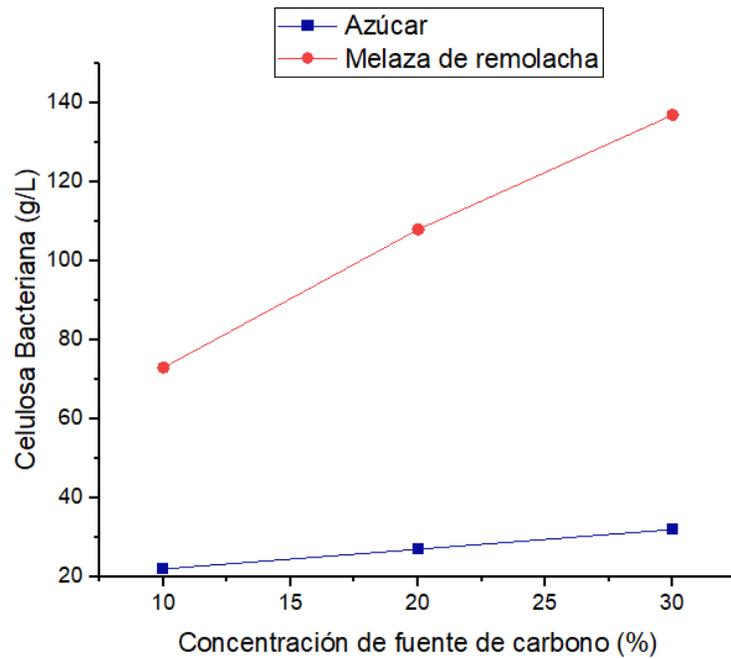


Figura 5.4. Celulosa bacteriana producida, a los 28 días de cultivo.

Se observa que la producción de celulosa bacteriana (BC), se incrementa conforme aumenta la concentración de la fuente de carbono (Figura 5.4). El

incremento es más notorio cuando se utiliza melaza de remolacha, de 65 g/L hasta 136 g/L, lo cual significa un incremento del 109%. Mientras que el uso de azúcar conlleva a un incremento del 42%. La mayor producción se logra con 30% de melaza de remolacha (136 g/L), la cual es 353% mayor que la de celulosa producida con 30% de azúcar.

Se analizaron los datos de producción mediante el análisis de la varianza (ANOVA) realizado con el software INFOSTATIC. Los parámetros de análisis fueron: sustrato (fuente de carbono), concentración y tiempo de incubación. Los cuales no interaccionaron entre sí, es decir actúan de forma independiente para la producción. Los resultados se muestran en la Tabla 5.3., se observa que la producción de celulosa aumenta con el tiempo de incubación, con un grado de error del 5%.

Tabla 5.3. Análisis de la varianza (ANOVA), de la producción de celulosa bacteriana.

Parámetro	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media Cuadrática	Estadística F	Nivel crítico (p)
Sustrato	38,087.43	1	38,087.43	731.08	0.000001
Concentración	12,845.49	2	6,422.74	123.28	0.000001
Tiempo	1,407.00	1	1,407.00	27.01	0.000001
Sustrato*Concentración	3,434.71	2	1,717.35	32.96	0.023568
Sustrato*Tiempo	1,271.68	1	1,270.68	24.39	0.203645
Concentración*Tiempo	506.42	2	253.21	4.86	0.016946
Sustrato*Concentración*Tiempo	21.81	2	10.91	0.21	0.812623
Error	1,250.33	24	52.10	--	--
Total	58,823.87	35	--	--	--

Respecto al pH del cultivo, en la Figura 5.5 se observa que el pH disminuye cuando aumenta la concentración de melaza. Para la celulosa con melaza de remolacha, el valor inicial al 10% de melaza fue de 4.7, el cual disminuyó hasta 3.74 al agregar el 30% de melaza, lo que significa una disminución del 21%, esto debido al crecimiento de celulosa bacteriana. En el caso de celulosa con azúcar, la variación del pH fue menor, de 4.43 a 4.11. Estudios realizados mencionan que el pH se localiza entre 4 y 8; siendo el valor de 6.5 el de mayor producción de celulosa (Santos et al. 2013). El pH es de suma importancia, sobre todo para cultivos estáticos, ya que si aumenta se pueden producir ácidos gluónicos y acéticos lácticos, que afectan directamente la producción de celulosa bacteriana.

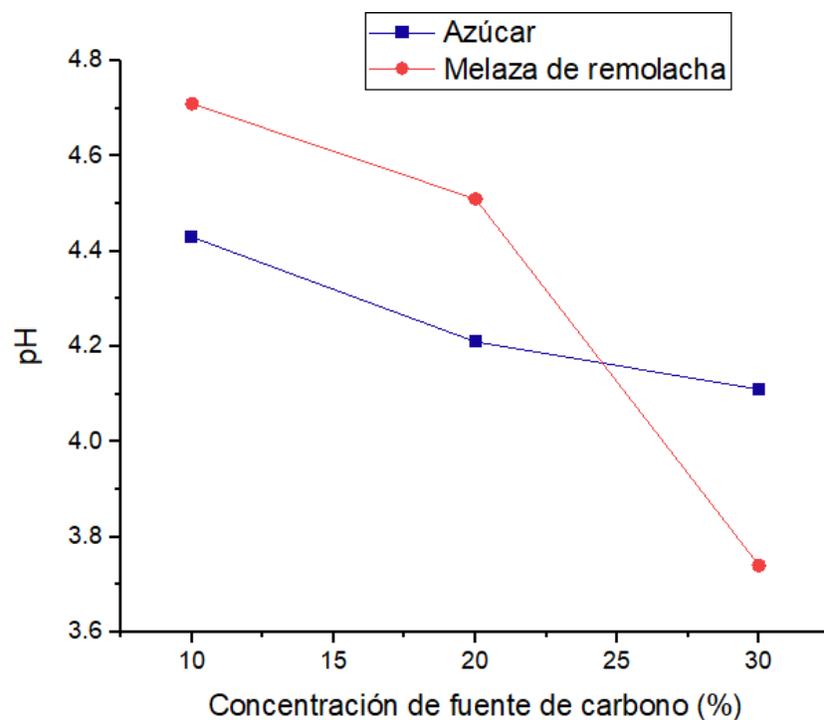


Figura 5.5. pH de la celulosa bacteriana producida a los 28 días.

El análisis de la varianza ANOVA para el pH se muestra en la Tabla 5.4. Se observan los efectos del sustrato (fuente de carbono) y de la concentración. Ambos parámetros no interaccionan entre sí.

Tabla 5.4. Análisis de la varianza ANOVA de pH a los 28 días de cultivo.

Parámetro	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Estadística F	Nivel crítico (p)
Sustrato	0.43	1	0.43	59.96	0.000001
Concentración	0.29	2	0.15	20.54	0.000001
Sustrato*Concentración	0.04	2	0.02	2.55	0.119723
Error	0.09	12	0.01		
Total	0.85	17			

Los valores de volumen perdido en la producción de la celulosa se muestran en la Figura 5.6. Se observa que el volumen perdido aumenta conforme aumenta la concentración de melaza. El mayor volumen perdido del medio de cultivo, 19.4%, se obtiene para muestras producidas con melaza de remolacha.

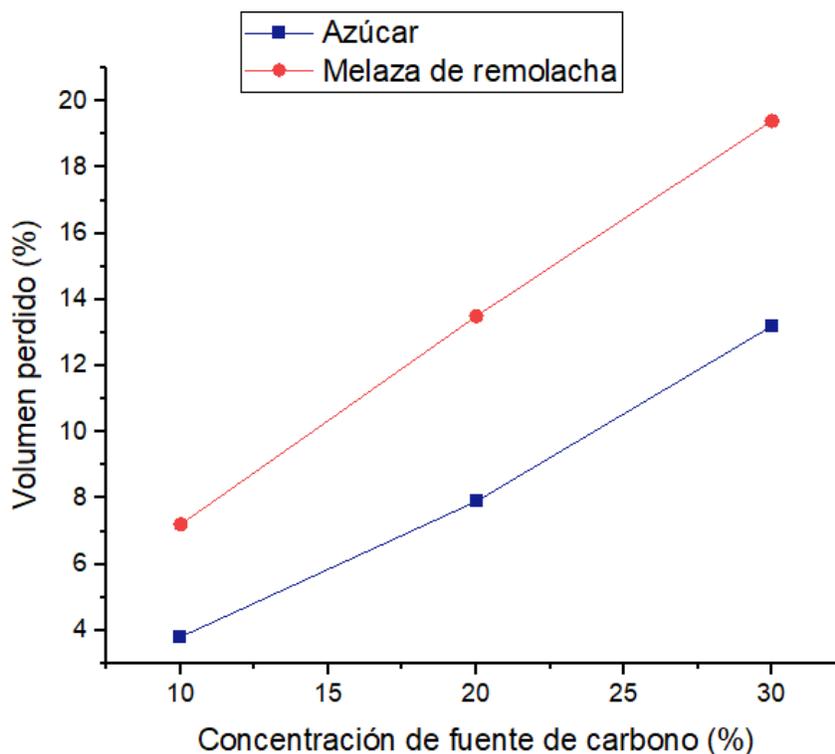


Figura 5.6. Volumen perdido de celulosa bacteriana producida a los 28 días de cultivo.

El análisis de la varianza (ANOVA) del volumen perdido se muestra en la Tabla 5.5. El tipo de sustrato y la concentración son variables significativas en el volumen perdido, sin embargo, no se presentan interacciones entre ellas.

Tabla 5.5. Análisis de varianza ANOVA del volumen perdido del medio de cultivo a los 28 días.

Parámetro	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Estadística F	Nivel crítico (p)
Sustrato	118,027.00	1	118.27	65.77	0.000001
Concentración	334.99	2	167.49	93.15	0.000001
Sustrato*Concentración	9.66	2	4.83	2.69	0.108652
Error	21.58	12	1.80		
Total	484.50	17			

La celulosa bacteriana se produjo después de 28 días de incubación en formas circulares. Luego fue lavada con NaOH al 1%. Finalmente, se midieron los diámetros de las mismas (Figura 5.7).



Figura 5.7. Medida del diámetro de la celulosa bacteriana después de ser lavada con NaOH al 1%.

Los diámetros de la celulosa se muestran en la Figura 5.8. Se observa que los diámetros aumentan conforme aumenta la concentración de melaza. La celulosa con melaza de remolacha tiene mayor diámetro que la que contiene azúcar. Los diámetros más grandes se obtuvieron para las muestras con un 30% de melaza de remolacha, 6.3 cm.

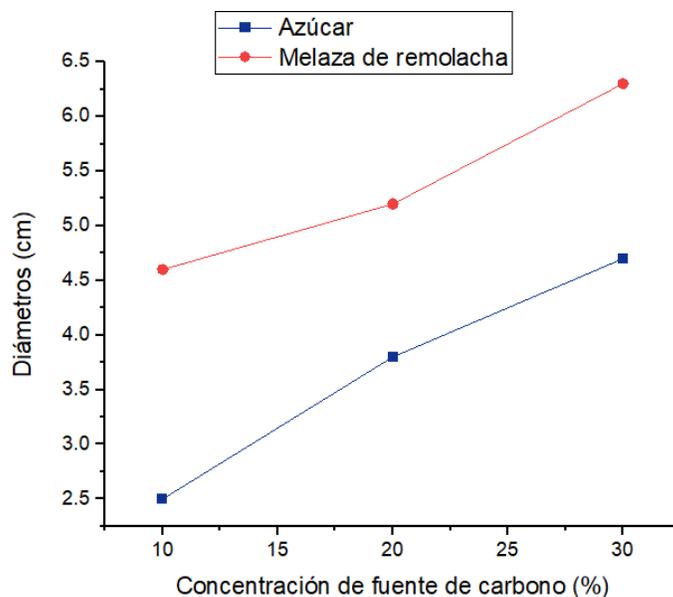


Figura 5.8. Diámetros de la celulosa bacteriana producida a los 28 días.

Tabla 5.6 Análisis de la varianza (ANOVA), de los diámetros de celulosa bacteriana.

Parámetro	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Estadística F	Nivel crítico (p)
Sustrato	13.99	1	13.99	130.71	0.000001
Concentración	11.75	2	5.87	54.87	0.000001
Sustrato*Concentración	0.41	2	0.21	1.92	0.188828
Error	1.28	12	0.11		
Total	27.44	17			

En el análisis de la varianza (ANOVA) de los diámetros (Tabla 5.6), se observa que estos dependen del tipo de sustrato. Además, no existen interacciones entre el sustrato y las concentraciones, es decir la combinación de estas variables no afectan el tamaño del diámetro.

Después de la fermentación, la celulosa bacteriana contiene impurezas, razón por la cual es necesario utilizar diferentes métodos de lavado para purificar, basados en el uso de soluciones alcalinas, ácidos orgánicos, sulfato de sodio o agua. Por ejemplo, lavar con soluciones alcalinas a altas temperaturas y posteriormente con agua destilada en repetidas ocasiones. En base a ello la celulosa obtenida fue lavada y después secada para eliminar por completo la humedad; su forma final se muestra en la Figura 5.9.



Figura 5.9. Celulosa bacteriana después de ser lavada y secada.

El análisis de la estructura química de la celulosa bacteriana con melaza de remolacha se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) mediante ATR, en un rango de barrido de $4000-800\text{ cm}^{-1}$. El espectro se muestra en la Figura 5.10.

La banda ubicada en 3240 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los enlaces O-H, característica de la celulosa tipo I, mientras que la banda en 2910 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los enlaces C-H. La banda en 1580 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los enlaces C=C y 1405 cm^{-1} a las vibraciones de deformación de los enlaces C-H. La banda en 1010 cm^{-1} está asociada con la vibración por tensión de los éteres formados por carbono y oxígeno. Finalmente, las bandas a 950 cm^{-1} y 850 cm^{-1} corresponden a vibraciones de deformación de enlaces C = C-H.

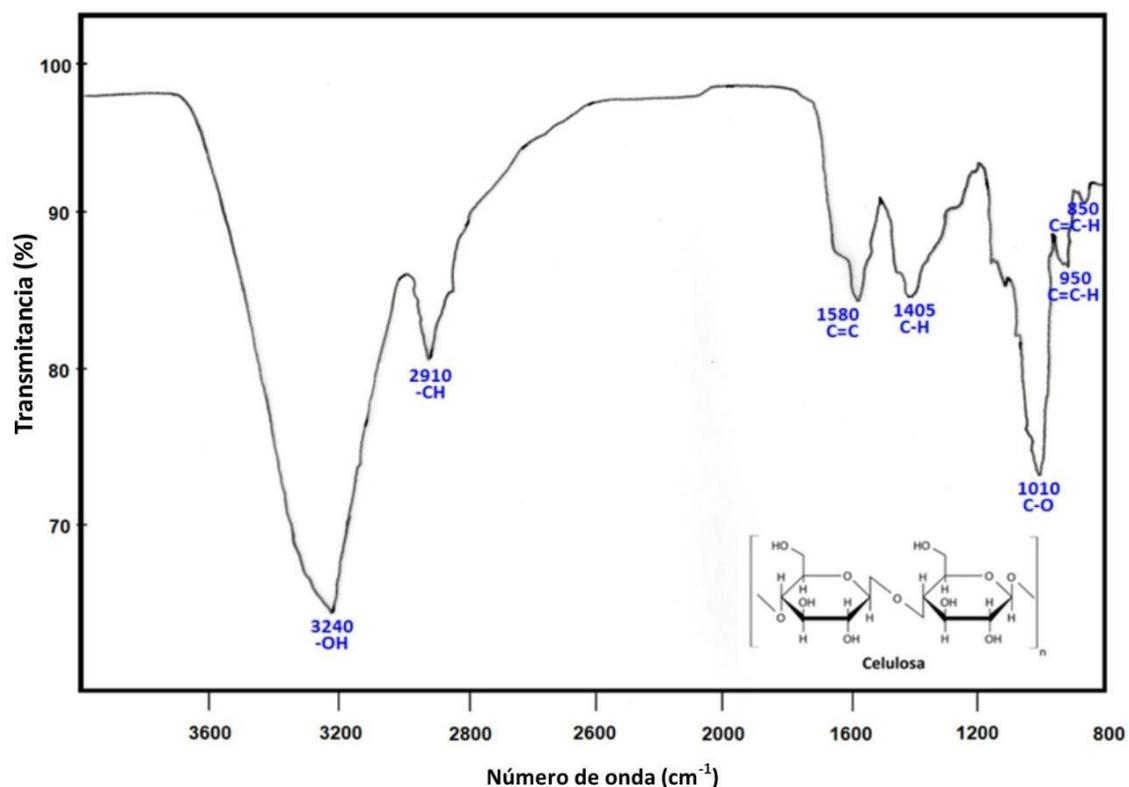


Figura 5.10. Espectro ATR-FTIR de celulosa bacteriana con melaza de remolacha producida a los 28 días.

Este resultado al compararlo con otro estudio realizado para obtener celulosa bacteriana (ver Anexo VI), podemos observar que son muy similares sólo con ligeros cambios por lo que nuestro proceso fue el adecuado. Encontramos en

nuestro espectro vibraciones de flexión simétricas que indican una correlación con el grado de cristalinidad de la celulosa (Reiniati, Hrymak & Margaritis, 2016).

5.3. Filamentos de PLA con Celulosa nano-fibrilada (PLA/CNFs)

En una primera etapa se añadió el plastificante al PLA virgen. Posteriormente, se varió tanto la temperatura de extrusión como la velocidad de mezclado (rpm), es conveniente mencionar que en la literatura no existe un procedimiento para este tipo de mezclas. Se observó que a bajas temperaturas, la mezcla no se fundió adecuadamente, se enfrió muy rápido y por consiguiente produjeron diversos tamaños de espesor del filamento; mientras que a altas temperaturas se detectó una pérdida de peso por la porosidad, sin llegar a formar los filamentos de manera adecuada (Figura 5.11). Finalmente, las condiciones óptimas de extrusión fueron: temperatura de 195°C y velocidad de 30 rpm.

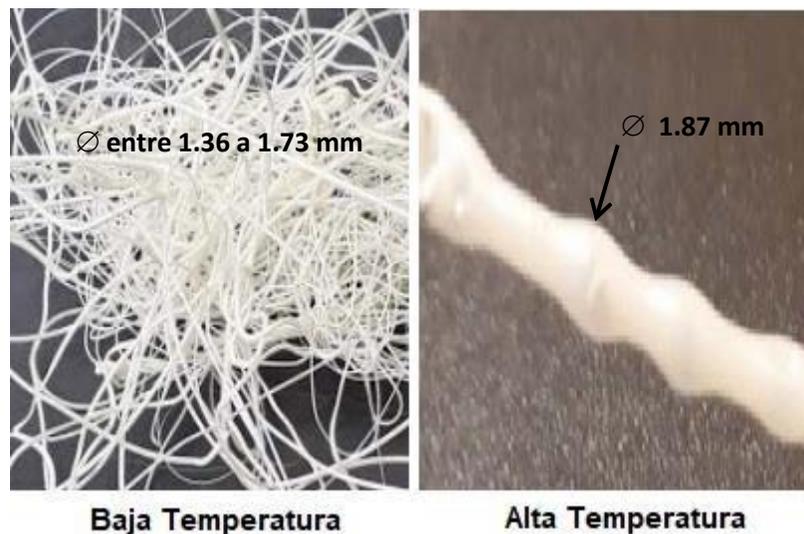


Figura 5.11. Filamentos obtenidos a baja y alta temperatura.

Se produjeron 30 metros de cada tipo de filamento: PLA, 95% PLA/ 5%CNFs, y 95% PLA/ 5% BC. Posteriormente, se midió el diámetro de cada filamento cada 50 cm para cada caso. En la Figura 5.12 se muestran las mediciones de los diámetros del filamento de PLA. Los diámetros varían de 1.721 mm a 1.781 mm;

los cuales son tamaños característicos de filamentos producidos por Modelado por Deposición Fundida (FDM), lo que garantiza que las impresiones en 3D, no tendrán problemas de obstrucción en la boquilla de salida.

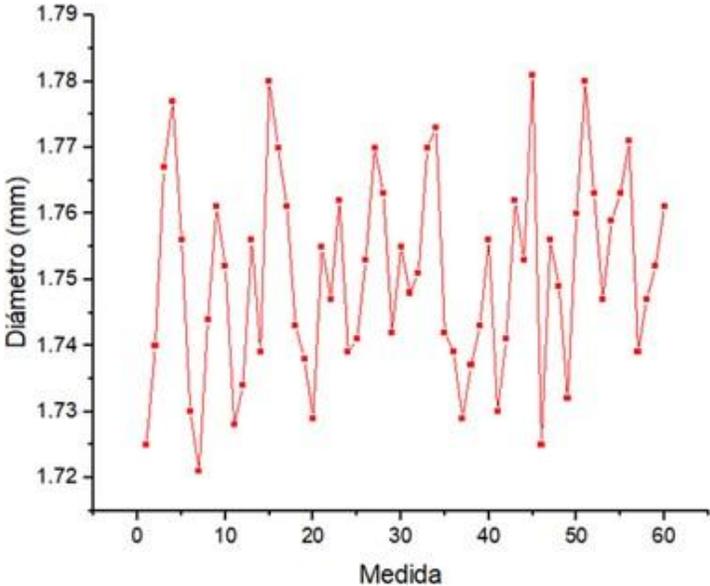


Figura 5.12. Diámetros del filamento de PLA.

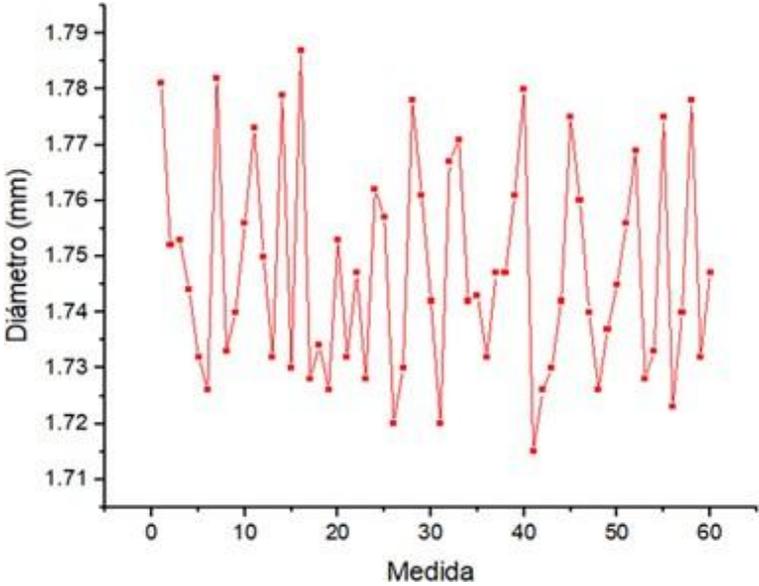


Figura 5.13. Diámetro del filamento de 95% PLA/ 5% CNFs.

En la Figura 5.13 se muestran las mediciones de los diámetros del filamento de 95% PLA/ 5% CNFs, los valores de los diámetros van de 1.715 mm a 1.787 mm. Mientras que en la Figura 5.14 las del filamento 95% PLA/ 5% BC, cuyos valores van de 1.715 mm a 1.782 mm. Ambos intervalos los diámetros obtenidos se encuentran dentro del rango permitido.

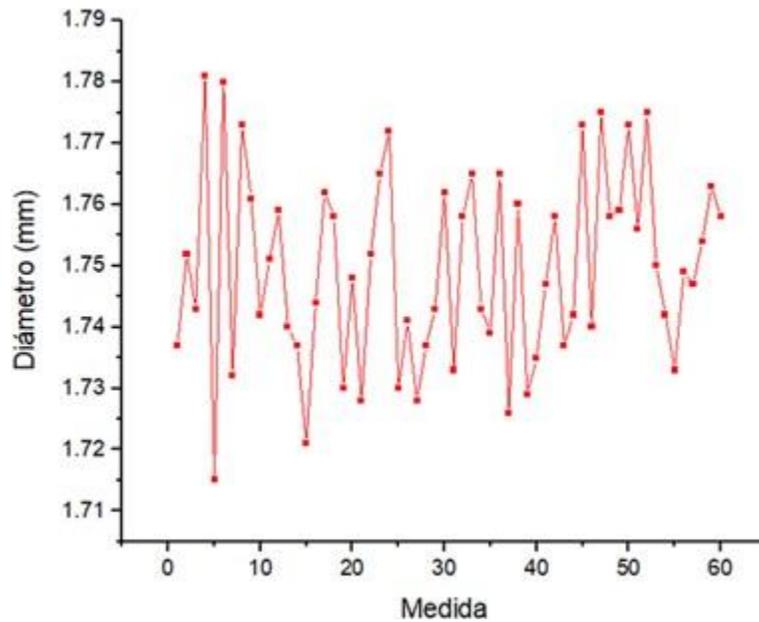


Figura 5.14. Diámetro del filamento de 95% PLA/ 5% BC.

Los diámetros de los filamentos se encuentran dentro del rango estándar de 1.75 \pm 0.05 mm para impresión por FDM, como se muestra en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Media y desviación estándar de los diámetros de filamentos.

Filamento	Intervalo de diámetros (mm)	Media	Desviación estándar
PLA	1.721 - 1.781	1.751	0.015
95% PLA/ 5% NFCs	1.715 - 1.787	1.748	0.019
95% PLA/ 5% BC	1.715 - 1.782	1.748	0.015

Cabe mencionar que si un filamento tiene diámetros fuera de los valores estándar de 1.75 ± 0.05 mm, pueden ocasionar problemas durante los procesos de impresión. Valores por debajo del límite inferior ocasionan huecos en la impresión, mientras que valores por encima del límite superior por lo general ocasionan atascos.

5.4. Resultados de tensión y compresión de las probetas impresas en 3D de PLA/CNFs

Las probetas para la prueba de tensión se realizaron con el software Solidworks conforme a la norma ASTM D638 (Figura 5.15).

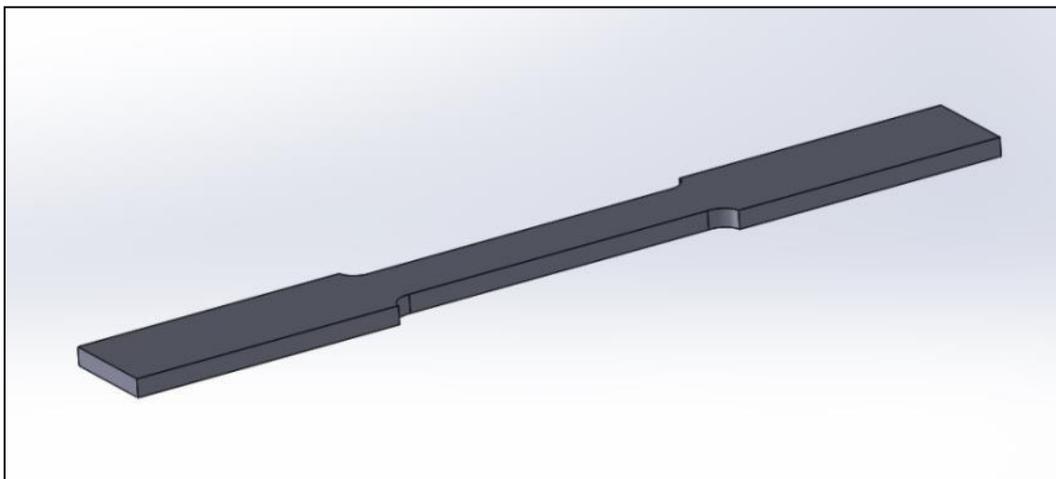


Figura 5.15. Diseño en Solidworks de la probeta para la prueba de tensión.

Para la impresión, los datos se resguardaron en el archivo STL, y se editaron mediante el software Ultimaker Cura, para generar el GCODE. Los parámetros utilizados se muestran en la Tabla 5.8. Para producir una probeta se necesitaron 12g de filamento (equivalente a 3.92 m) y un tiempo de impresión de 1 hora con 42 minutos.

Tabla 5.8. Parámetros de impresión de las probetas.

Parámetro	Medida
Altura de capa	0.1 mm
Densidad de relleno	100%
Patrón de relleno	Línea
Temperatura de impresión	210°C
Temperatura de cama	60°C
Velocidad de impresión	50 mm/s

Se elaboraron cinco probetas para cada tipo de probetas: PLA; 95% PLA/ 5% CNFSs y 95% PLA/ 5% BC. En la Figura 5.16 se muestran las probetas para la prueba de tensión. Una vez impresas se colocaron en el congelador durante 15 minutos para ser despegadas de la plataforma de impresión y eliminar los excesos en sus extremidades.



Figura 5.16. Probetas a tensión.

Las probetas se ensayaron en la maquina universal. Los resultados obtenidos, así como la densidad promedio de cada probeta, se muestran en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Resultados de la prueba de tensión de las probetas.

Probeta	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Densidad kg/m³
100% PLA	54.56	3.30	1401.2
95% PLA/ 5% CNFSs	59.51	3.44	1369.2
95% PLA/ 5% BC	61.39	3.53	1341.8

La densidad varía entre 1401.2 y 1341.8 kg/m³, es decir se tiene un porcentaje de variación del 4.2%. Mientras que la resistencia a la tensión de las probetas con celulosa nano-fibrilada es 9% con respecto a las probetas con solo PLA, y de 12.5% para las que contienen celulosa bacteriana. Para el módulo de elasticidad, se tienen incrementos del 4.2% para las probetas con celulosa nano-fibrilada, y mayores para los que contienen celulosa bacteriana (6.9%). Los datos obtenidos de la densidad se encontraron al dividir el peso de cada probeta entre el volumen de la misma, el dato del volumen fue proporcionado por el mismo software en la que se diseñó, en este caso con Solidworks.

Se llevó a cabo una prueba de hipótesis, que consiste en comparar dos tipos de muestras con las mismas características; a una de ellas se le realizó un cambio y se comparó con los resultados de ambas muestras, y comprobar si este cambio es significativo estadísticamente. Se compararon los tres tipos de probetas elaboradas. Los resultados fueron analizados con el software Minitab y una significancia del 95%.

El cambio realizado a las probetas, fue el incluir el porcentaje de celulosa, ya sea la nano-fibrilada o la bacteriana. Se concluyó que el añadir la celulosa nano-

fibrilada no fue significativo para el cambio en las propiedades mecánicas. Sin embargo, si lo fue cuando se añadió celulosa bacteriana. La aceptación o rechazo de las hipótesis planteadas se muestran en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Aceptación y rechazo de las hipótesis planteadas.

Propuesta	Hipótesis	Decisión
$H_0 \text{ CNFs: } \mu_1 \text{ CNFs} > \mu_2$	Nula	Se rechaza
$H_1 \text{ CNFs: } \mu_1 \text{ CNFs} \leq \mu_2$	Alternativa	Se acepta
$H_0 \text{ BC: } \mu_1 \text{ BC} > \mu_2$	Nula	Se acepta
$H_1 \text{ BC: } \mu_1 \text{ BC} \leq \mu_2$	Alternativa	Se rechaza

Las probetas para la prueba de compresión se diseñaron con el software Solidworks conforme a la norma ASTM D695 (Figura 5.17).

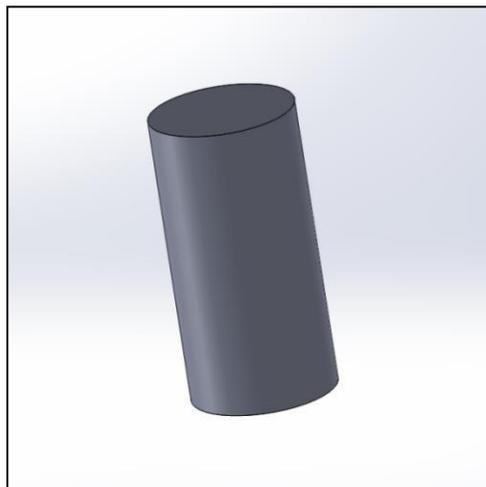


Figura 5.17. Diseño en Solidworks de la probeta para la prueba a compresión.

Para imprimir en 3D una probeta se necesitaron 4g de filamento (equivalente a 1.41 m) y un tiempo de impresión de 1 hora con 5 minutos. Se elaboraron cinco probetas para cada tipo de probetas: PLA; 95% PLA/ 5% CNFs y 95% PLA/ 5% BC (Figura 5.18); posteriormente se llevaron a la máquina universal para llevar a cabo las pruebas de compresión.

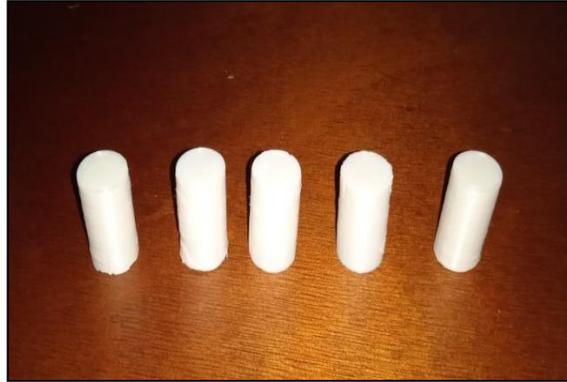


Figura 5.18. Probetas 3D para la prueba de compresión.

Los resultados de la resistencia a la compresión se muestran en la Tabla 5.11.

Tabla 5.11. Resultados de la resistencia a la compresión de las probetas.

Probeta	Resistencia a la Compresión (MPa)
100% PLA	62.56
95% PLA/ 5% CNFs	71.31
95% PLA/ 5% BC	73.50

Los resultados se analizaron con el software Minitab para determinar si cumplen con las hipótesis planteadas. Los resultados mostraron que las probetas con celulosa nano-fibrilada presentaron un cambio significativo en la resistencia a la compresión, aunque un poco menor de las que contienen celulosa bacteriana.

5.5. Simulación por FEM en Solidworks

Una vez analizados los resultados de las pruebas de tensión y compresión; se procedió a introducir los resultados obtenidos para las probetas con celulosa bacteriana (95% PLA/ 5% BC), en el software Solidworks Simulation con el fin de llevar a cabo el análisis por el Método de Elementos Finitos (FEM). Cabe recordar que los resultados fueron: 61.39 MPa de resistencia a la tensión, 3.53 de módulo de elasticidad y 1341.8 kg/m³ de densidad.

Para llevar a cabo una simulación por elemento finito en Solidworks, es necesario contar con el modelo a estudiar, definir las características del material, colocar las sujeciones que pueden ser fijas, de rodillo, bisagra, entre otras, también se deben definir las cargas a las que estará sometida la pieza ya sea una fuerza, presión, torsión, gravedad, fuerza centrífuga por mencionar algunas y por último la cantidad de nodos en los que se dividirá la pieza, que puede ser desde una malla gruesa a una fina o personalizar el tamaño de los nodos si fuera necesarios, establecidas estas variables se procede a ejecutar el estudio para obtener los esfuerzos y desplazamientos en el modelo para su posterior análisis e interpretación. El tipo de estudio que se realizó a la pieza es estático.

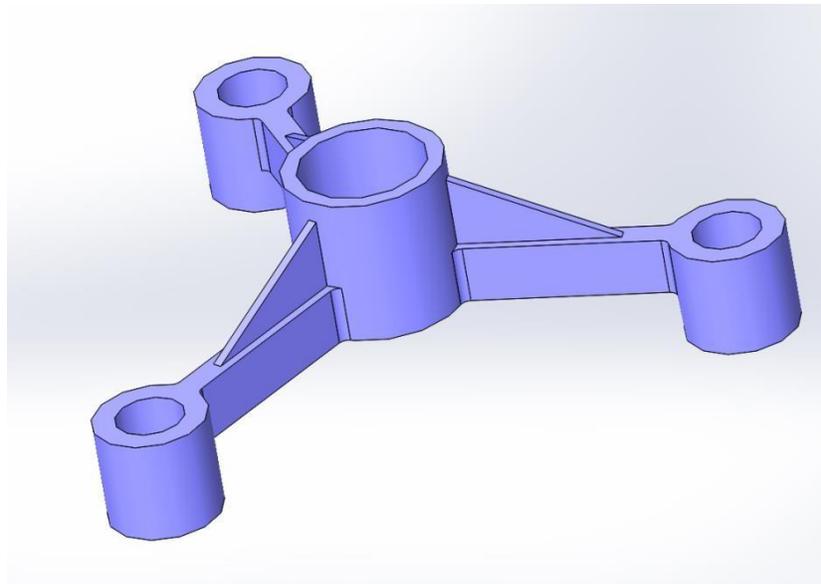


Figura 5.19. Diseño en Solidworks de acuerdo a los datos obtenidos.

Se diseñó un esquema en tres dimensiones de una pieza mecánica en Solidworks, esta pieza está sometida a esfuerzos a compresión con tres sujeciones estáticas figura 5.19. Una vez dibujada la pieza mecánica se da de alta las propiedades del material que se encontraron al realizar las pruebas en la máquina universal, dentro

de la biblioteca de materiales con la que cuenta este software, podemos encontrar las propiedades mecánicas de aceros, aluminios, plásticos, cerámicos, etc., figura 5.20.

Cabe señalar que este modelo fue tomado de manera aleatoria con la finalidad de demostrar la forma en que se lleva a cabo un estudio por elementos finitos en el software Solidworks con ayuda del complemento Simulation, la asignación de sujeciones dependerá de la aplicación de la pieza, así como el tipo de fuerza que se ejercerá de manera real en la misma.

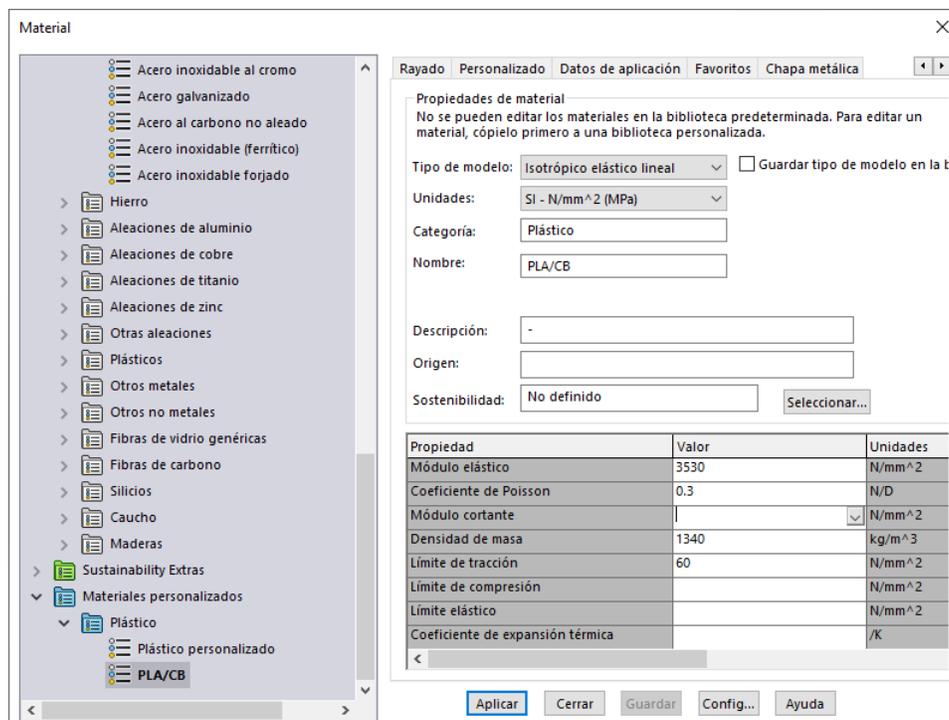


Figura 5.20. Incorporación de los valores del nuevo material a la librería de Solidwoks.

Como se mencionó anteriormente el siguiente paso consiste en establecer las sujeciones o restricciones. Par este estudio se utilizaron sujeciones fijas, con esto indicamos que esas partes de la pieza son inmóviles (Figura 5.21).

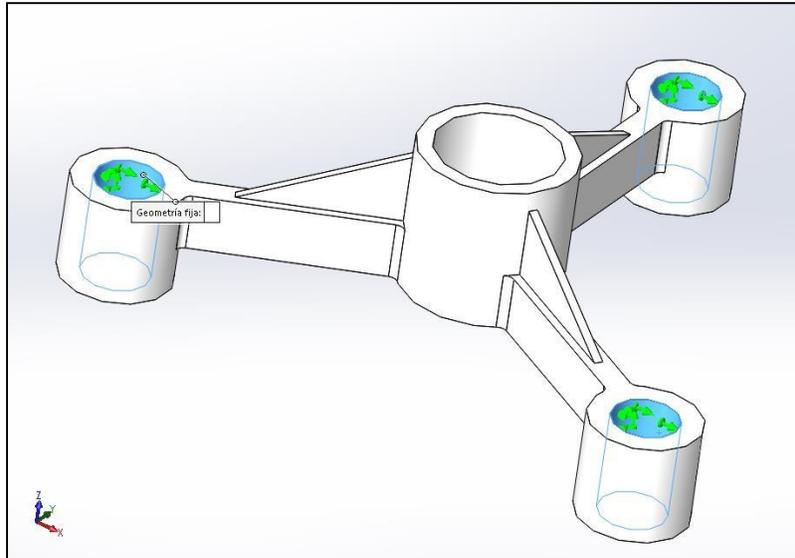


Figura 5.21. Pieza del material definido como PLA/BC y sus sujeciones.

El siguiente paso es establecer el tipo, valor y unidades de la fuerza que se aplicará en la vida real a la pieza, en este caso aplicamos una fuerza de 2,000 N en el área la circunferencia (Figura 5.22).

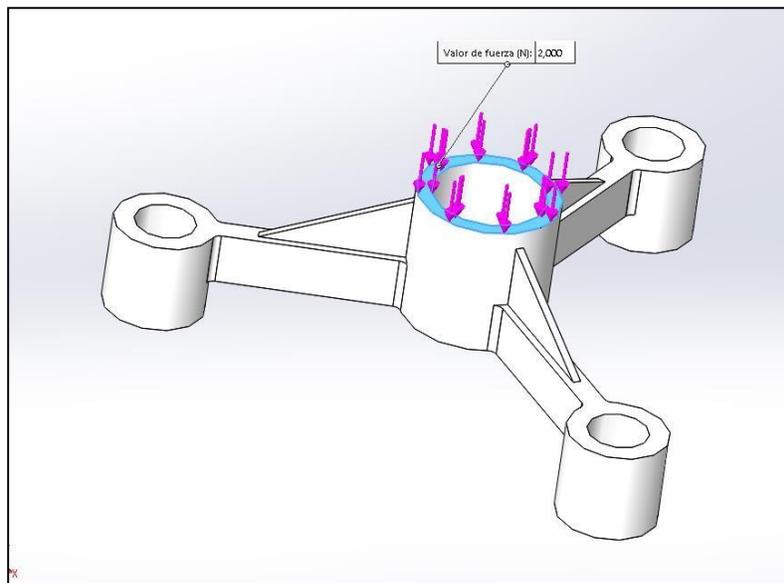


Figura 5.22. Área en donde se aplica la fuerza.

Definidos, el material, las sujeciones y la fuerza se procede al mallado también conocido como desratización, para este estudio de tipo estático se aplicó una

mallado regular (Figura 5.23). En ocasiones, es necesario definir las condiciones de contorno, sobre todo cuando se analiza un ensamble de piezas distintas, sin embargo, eso implica un mayor tiempo de cómputo y un equipo de alta gama para realizar estudios de este tipo.

El método es un proceso iterativo que involucra al material, las fuerzas ejercidas y al diseño de las piezas. Este tipo de simulación permite obtener una gran cantidad de datos, en lo que respecta a este proyecto nos centramos en tres diagramas principales: uno sobre los esfuerzos, otro sobre los desplazamientos y un tercero sobre las deformaciones en la pieza, los cuáles se explican en los siguientes párrafos.

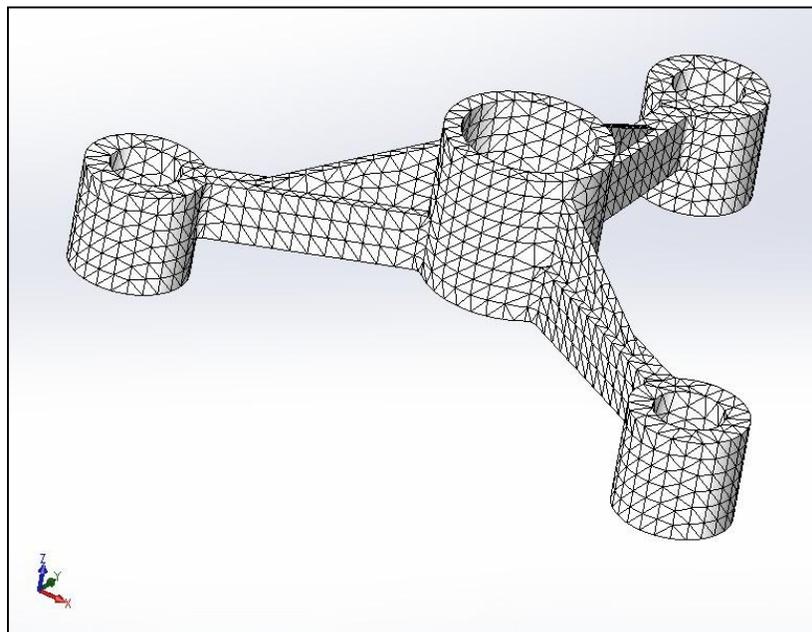


Figura 5.23. Mallado del diseño para su estudio por FEM.

Finalmente, se lleva a cabo la simulación. En la Figura 5.24, se puede observar en la parte derecha, el espectro de colores, correspondiente a la escala de los esfuerzos presentes en la pieza. Es muy importante considerar no exceder el

límite elástico del material, ya que se pueden generar zonas de riesgo, en donde los esfuerzos son mayores de lo que podría soportar teóricamente.

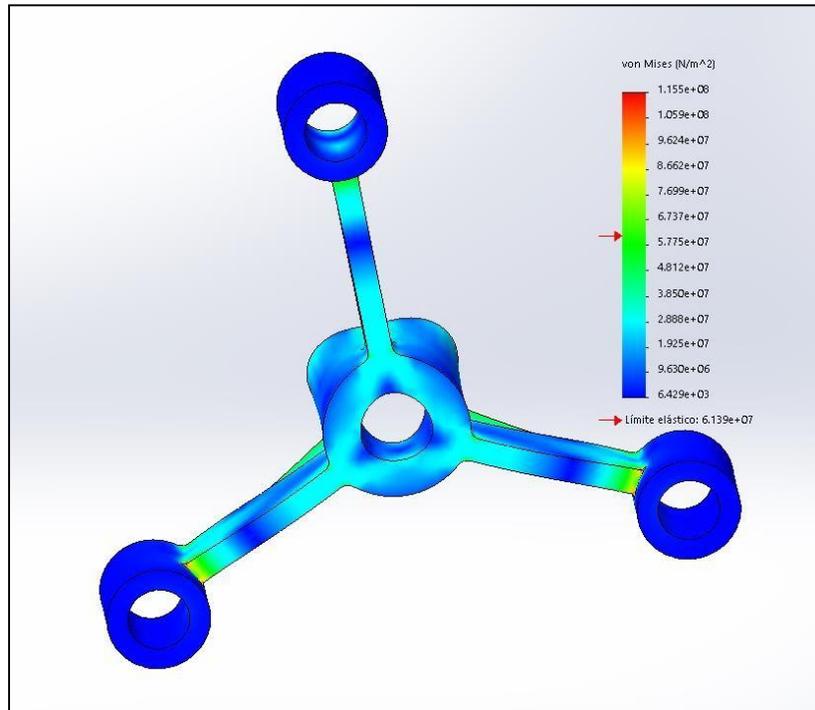


Figura 5.24. Espectro de esfuerzos ligados al límite elástico.

El primer diagrama que se nos presenta es el de los esfuerzos ejercidos en la pieza, podemos observar en la figura colores que van desde los azules, verdes, amarillos hasta zonas en color rojo, así mismo en los datos que se observan a la derecha de la figura, encontramos los tonos con los esfuerzos que se ejercen en esa zona, también observamos que con una flecha nos indica el límites elástico y todas las zonas que superan este límite, la interpretación de una forma generalizada es que el material que se seleccionó no es el adecuado para aplicarse de manera real, o que la fuerza ejercida es mayor de lo que puede soportar el material, por lo que es el momento de tomar decisiones al respecto antes de su aplicación como: cambiar de material para que pueda soportar las cargas a las cuáles va estar sometida la pieza, disminuir la fuerza que se aplicará para evitar fallas o modificar el diseño sobre todo en las zonas arriba del límite

elástico para que pueda soportar la carga ejercida y que sea del material propuesto. La finalidad de este proceso de simulación permitirá la selección de la opción más viable, disminuirá costos y tiempos.

En la Figura 5.25 se muestra la figura con zonas similares a la de los esfuerzos, los desplazamientos para fines visuales son aumentados para la detección más certera de los mismos, aquí interpretamos las zonas de peligro con los colores diferentes al azul, aquí la decisión de aceptar o no el diseño con este material va a depender de la función a la que esté sometida la pieza, para mejorar los resultados se plantean las mismas opciones que en los esfuerzos cambiar de material, las fuerzas o el diseño de la pieza.

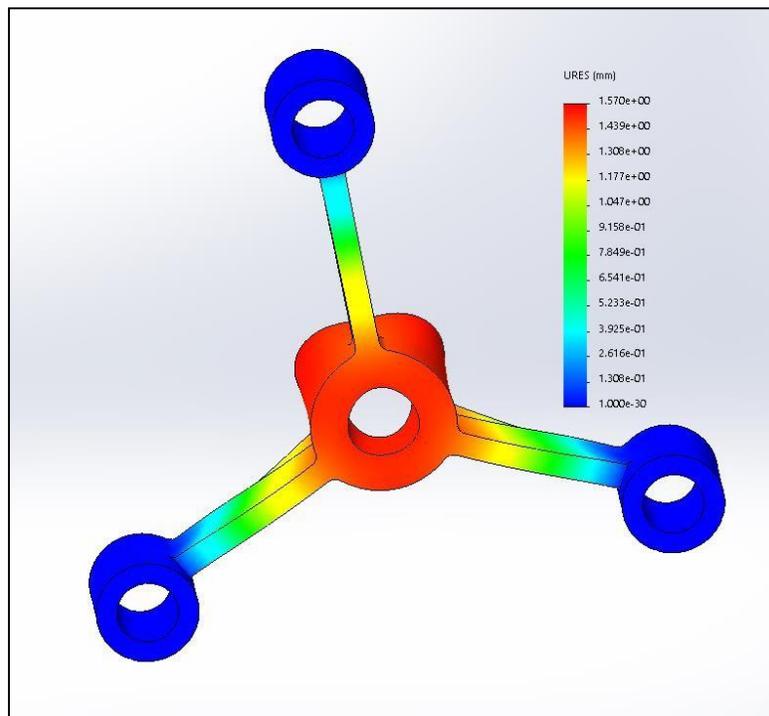


Figura 5.25. Espectro de desplazamientos.

Finalmente, es posible mostrar los espectros provocados por las deformaciones en la pieza (Figura 5.26). En donde el análisis es similar a los resultados mostrados para esfuerzos y desplazamientos.

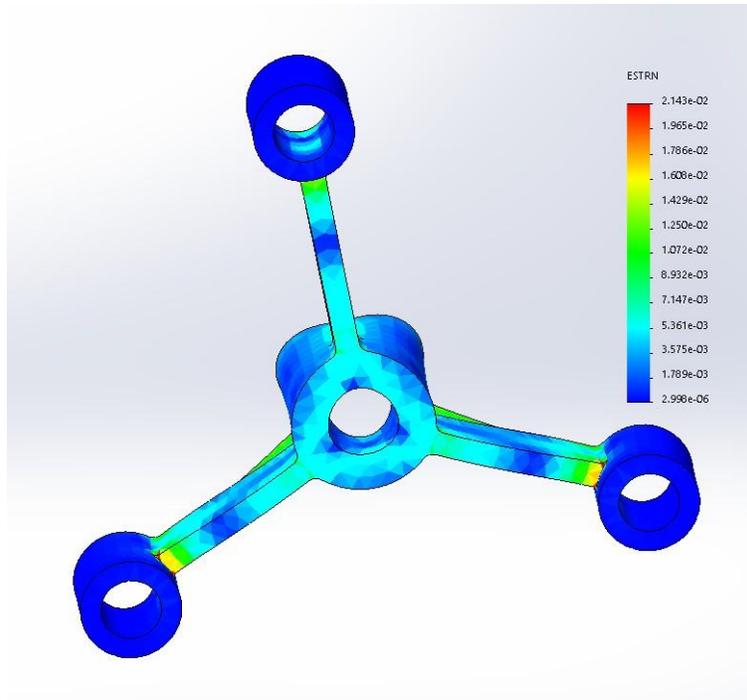


Figura 5.26. Espectro de deformaciones.

Es muy importante comprender que este tipo de simulaciones son parte de un proceso iterativo en donde hacemos ciertas modificaciones al modelo, material o fuerzas para ver si de esta manera se logra mejorar los resultados, de tal manera que una vez que se tengan los resultados ideales, esto se reproduzca de manera real y que la pieza se comporte de acuerdo a lo esperado.

Conclusiones.

El electrohilado es una técnica muy versátil para obtener nanofibras de celulosa, el manejo de las variables involucradas es fundamental para obtener buenos resultados, se encontraron los parámetros adecuados para obtener nanofibras de celulosa con diámetros entre 25 a 84 nm, muy similares a otras investigaciones, no se utilizó un colector en movimiento por lo que se observó un acomodo aleatorio en las nanofibra obtenidas, también se pudo observar la formación de gotas, debido a un electrohilado no uniforme, aunque este tipo de defecto tiene grandes aplicaciones.

La obtención de nanofibras por medio de celulosa bacteriana se produjo de manera satisfactoria, al comparar dos fuentes de carbono, obtuvimos una mayor cantidad de celulosa bacteriana por medio de melaza de remolacha a diferencia que con azúcar, esta es sólo una de las muchas variables que se pueden modificar para obtener mejoras en la producción de celulosa bacteriana, un proceso amigable con el medio ambiente y muy atractiva por su alto grado de cristalinidad.

Con los resultados obtenidos, pudimos comparar las dos fuentes de obtención de nanofibras de celulosa y al ser incorporadas a la matriz polimérica para formar el filamento, la interfaz entre el PLA y las nanofibras de celulosa mejoro notablemente con la incorporación del plastificante se presentó una adecuada cohesión entre los materiales. Los mejores resultados en cuanto a la mejora de las propiedades mecánicas se obtuvieron con la celulosa bacteriana, es muy probable que se deba a su alta cristalinidad, por otro lado, las nanofibras obtenidas por la técnica de electrohilado también mostraron mejora en las propiedades mecánicas del filamento por si, pero a una escala menor que las obtenidas por celulosa bacteriana.

Referencias

Angamma, C., & Jayaram, S. (2011). Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology. *IEEE Transactions On Industry Applications*, 47(3), 1109-1117.

doi: [10.1109/tia.2011.2127431](https://doi.org/10.1109/tia.2011.2127431)

Babitha, S., Rachita, L., Karthikeyan, K., Shoba, E., Janani, I., Poornima, B., & Purna Sai, K. (2017). Electrospun protein nanofibers in healthcare: A review. *International Journal Of Pharmaceutics*, 523(1), 52-90.

doi: [10.1016/j.ijpharm.2017.03.013](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.03.013)

Bae, H., Haider, A., Selim, K., Kang, D., Kim, E., & Kang, I. (2013). Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. *Journal Of Polymer Research*, 20(7).

doi: [10.1007/s10965-013-0158-9](https://doi.org/10.1007/s10965-013-0158-9)

Bagheriasl, D., Safdari, F., Carreau, P., Dubois, C., & Riedl, B. (2017). Development of cellulose nanocrystal-reinforced polylactide: A comparative study on different preparation methods. *Polymer Composites*, 40(S1).

doi: [10.1002/pc.24676](https://doi.org/10.1002/pc.24676)

Bhatia, S., & Ramadurai, K. (2017). 3D Printing and Bio-Based Materials in Global Health. *Springerbriefs In Materials*.

doi: [10.1007/978-3-319-58277-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58277-1)

Bhardwaj, N., & Kundu, S. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.

doi: [10.1016/j.biotechadv.2010.01.004](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004)

Borzani, W., & de Souza, S. (1995). Mechanism of the film thickness increasing during the bacterial production of cellulose on non-agitated liquid media. *Biotechnology Letters*, 17(11), 1271-1272.

doi: [10.1007/bf00128400](https://doi.org/10.1007/bf00128400)

Çakar, F., Özer, I., Aytekin, A., & Şahin, F. (2014). Improvement production of bacterial cellulose by semi-continuous process in molasses medium. *Carbohydrate Polymers*, 106, 7-13.

doi: [10.1016/j.carbpol.2014.01.103](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.103)

Calderaro, A., Piccolo, G., Perandin, F., Gorrini, C., Peruzzi, S., & Ricci, L. et al. (2006). Messa a punto di una nested-pcr per identificare ceppi di p.ovale con polimorfismo genetico nel 18S-rDNA. *Microbiologia Medica*, 21(3).

doi: [10.4081/mm.2006.3362](https://doi.org/10.4081/mm.2006.3362)

Chariyachotilert, C., Joshi, S., Selke, S., & Auras, R. (2012). Assessment of the properties of poly(L-lactic acid) sheets produced with differing amounts of postconsumer recycled poly(L-lactic acid). *Journal Of Plastic Film & Sheeting*, 28(4), 314-335.

doi: [10.1177/8756087911434337](https://doi.org/10.1177/8756087911434337)

Chen, J., & Su, C. (2011). Surface modification of electrospun PLLA nanofibers by plasma treatment and cationized gelatin immobilization for cartilage tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 7(1), 234-243.

doi: [10.1016/j.actbio.2010.08.015](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.08.015)

Chin, S., Jimmy, F., & Pang, S. (2018). Size controlled fabrication of cellulose nanoparticles for drug delivery applications. *Journal Of Drug Delivery Science And Technology*, 43, 262-266.

doi: [10.1016/j.jddst.2017.10.021](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.10.021)

Credou, J., & Berthelot, T. (2014). Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *J. Mater. Chem. B*, 2(30), 4767-4788.

doi: [10.1039/c4tb00431k](https://doi.org/10.1039/c4tb00431k)

De Ciurana, J., Serenó, L., & Vallès, È. (2013). Selecting Process Parameters in RepRap Additive Manufacturing System for PLA Scaffolds Manufacture. *Procedia CIRP*, 5, 152-157.

doi: [10.1016/j.procir.2013.01.031](https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.01.031)

Dekker A (2011) Electrical engineering materials, Prentice-Hall, New Delhi, pp. 24-56.

De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., & De Clerck, K. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal Of Materials Science*, 44(5), 1357-1362.

doi: [10.1007/s10853-008-3010-6](https://doi.org/10.1007/s10853-008-3010-6)

Dufresne, A. (2008). Cellulose-Based Composites and Nanocomposites. *Monomers, Polymers And Composites From Renewable Resources*, 401-418.

doi: [10.1016/b978-0-08-045316-3.00019-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-045316-3.00019-3)

Durgun, I., & Ertan, R. (2014). Experimental investigation of FDM process for improvement of mechanical properties and production cost. *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), 228-235.

doi: [10.1108/rpj-10-2012-0091](https://doi.org/10.1108/rpj-10-2012-0091)

Esa, F., Tasirin, S., & Rahman, N. (2014). Overview of Bacterial Cellulose Production and Application. *Agriculture And Agricultural Science Procedia*, 2, 113-119.

doi: [10.1016/j.aaspro.2014.11.017](https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2014.11.017)

Eslahi, N., Mahmoodi, A., Mahmoudi, N., Zandi, N., & Simchi, A. (2019). Processing and Properties of Nanofibrous Bacterial Cellulose-Containing Polymer Composites: A Review of Recent Advances for Biomedical Applications. *Polymer Reviews*, 60(1), 144-170.

doi: [10.1080/15583724.2019.1663210](https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1663210)

Espalin, D., Alberto Ramirez, J., Medina, F., & Wicker, R. (2014). Multi-material, multi-technology FDM: exploring build process variations. *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), 236-244.

doi: [10.1108/rpj-12-2012-0112](https://doi.org/10.1108/rpj-12-2012-0112)

Esqueda Oliva, H., Botello Rionda, S., & Leal Vaca, J. (2005). Aplicación del Método de los Elementos Finitos en la Simulación de Cimentaciones Superficiales. *Acta Universitaria*, 15(2), 29-42.

doi: [10.15174/au.2005.209](https://doi.org/10.15174/au.2005.209)

Fano R., Adler R., Chu I. (1960) Electromagnetic fields, energy and forces. John Wiley & Sons, New York, pp. 182-190.

Fernandez-Saiz, P., Lagarón, J., & Ocio, M. (2009). Optimization of the Film-Forming and Storage Conditions of Chitosan as an Antimicrobial Agent. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 57(8), 3298-3307.

doi: [10.1021/jf8037709](https://doi.org/10.1021/jf8037709)

García-Fernández, L., Aguilar, M., Migliaresi, C., & San Román, J. (2011). Preparación de mallas mediante electrohilado para la inhibición de la angiogénesis. *Biomecánica*, 19(1).

doi: [10.5821/sibb.v19i1.1815](https://doi.org/10.5821/sibb.v19i1.1815)

Haider, S., Al-Zeghayer, Y., Ahmed Ali, F., Haider, A., Mahmood, A., & Al-Masry, W. et al. (2013). Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers. *Journal Of Polymer Research*, 20(4).

doi: [10.1007/s10965-013-0105-9](https://doi.org/10.1007/s10965-013-0105-9)

Haider, A., Haider, S., & Kang, I. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal Of Chemistry*, 11(8), 1165-1188.

doi: [10.1016/j.arabjc.2015.11.015](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015)

Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2013). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid And Polymer Science*, 292(1), 5-31.

doi: [10.1007/s00396-013-3112-9](https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9)

Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.

doi: [10.1002/anie.201001273](https://doi.org/10.1002/anie.201001273)

Laudenslager M.J., Sigmund W.M. 2012 “Electrospinning” Encyclopedia of Nanotechnology. Springer Publishers, pp. 769-775.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735-764.

doi: [10.1016/j.carbpol.2012.05.026](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026)

Lee, K., Kim, H., Khil, M., Ra, Y., & Lee, D. (2003). Characterization of nanostructured poly(ϵ -caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*, 44(4), 1287-1294.

doi: [10.1016/s0032-3861\(02\)00820-0](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(02)00820-0)

López, D., & Rojas, A. (2018). Factores que influncian las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de materiales compuestos madero plásticos. *Entre Ciencia E Ingeniería*, 12(23), 93.

doi: [10.31908/19098367.3708](https://doi.org/10.31908/19098367.3708)

Li, Y., & Bou-Akl, T. (2016). Electrospinning in Tissue Engineering. *Electrospinning - Material, Techniques, And Biomedical Applications*.

doi: [10.5772/65836](https://doi.org/10.5772/65836)

López, D., & Rojas, A. (2018). Factores que influncian las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de materiales compuestos madero plásticos. *Entre Ciencia E Ingeniería*, 12(23), 93.

doi: [10.31908/19098367.3708](https://doi.org/10.31908/19098367.3708)

Matabola, K., & Moutloali, R. (2013). The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly(vinylidene fluoride) nanofibers- effect of sodium chloride. *Journal Of Materials Science*, 48(16), 5475-5482.

doi: [10.1007/s10853-013-7341-6](https://doi.org/10.1007/s10853-013-7341-6)

Messimer, S., Patterson, A., Muna, N., Deshpande, A., & Rocha Pereira, T. (2018). Characterization and Processing Behavior of Heated Aluminum-Polycarbonate Composite Build Plates for the FDM Additive Manufacturing Process. *Journal Of Manufacturing And Materials Processing*, 2(1), 12.

doi: [10.3390/jmmp2010012](https://doi.org/10.3390/jmmp2010012)

Mohee, R., & Unmar, G. (2007). Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. *Waste Management*, 27(11), 1486-1493.

doi: [10.1016/j.wasman.2006.07.023](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.07.023)

Moon, R., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941.

doi: [10.1039/c0cs00108b](https://doi.org/10.1039/c0cs00108b)

Muñoz Prieto, E. (2017). Obtention of Cellulose Acetate Nanofibers From Sugar Cane Bagasse. *Ciencia En Desarrollo*, 8(2), 69-77.

doi: [10.19053/01217488.v8.n2.2017.4674](https://doi.org/10.19053/01217488.v8.n2.2017.4674)

Nasir, M., Hashim, R., Sulaiman, O., Nordin, N., Lamaming, J., & Asim, M. (2015). Laccase, an Emerging Tool to Fabricate Green Composites: A Review. *Bioresources*, 10(3), 6262-6284.

doi: [10.15376/biores.10.3.nasir](https://doi.org/10.15376/biores.10.3.nasir)

Picheth, G., Pirich, C., Sierakowski, M., Woehl, M., Sakakibara, C., & de Souza, C. et al. (2017). Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 104, 97-106.

doi: [10.1016/j.ijbiomac.2017.05.171](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.171)

Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., & Kocbek, P. (2013). The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal Of Pharmaceutics*, 456(1), 125-134.

doi: [10.1016/j.ijpharm.2013.07.078](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.07.078)

Ponce Cahuasqui, D. (2021). *Obtención de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica Biodegradable Reforzada con Fibra Natural*. Bibdigital.epn.edu.ec.

<https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/4416?locale=en>.

Pontón P., Guerrero V.H. (2011). Obtención de materiales compuestos de matriz poliéster reforzados con fibra de abacá mediante estratificación manual. *Revista Tecnológica - ESPOL*, 23 (3); 47-54.

<http://www.rte.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/62>

Prakash Menon, M., Selvakumar, R., Suresh kumar, P., & Ramakrishna, S. (2017). Extraction and modification of cellulose nanofibers derived from biomass for environmental application. *RSC Advances*, 7(68), 42750-42773.

doi: [10.1039/c7ra06713e](https://doi.org/10.1039/c7ra06713e)

Rosli, N., Ahmad, I., & Abdullah, I. (2013). Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from *Agave angustifolia* Fibre. *Bioresources*, 8(2).

doi: [10.15376/biores.8.2.1893-1908](https://doi.org/10.15376/biores.8.2.1893-1908)

Reddy, M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S., & Mohanty, A. (2013). Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress In Polymer Science*, 38(10-11), 1653-1689.

doi: [10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006)

Reiniati, I., Hrymak, A., & Margaritis, A. (2016). Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Critical Reviews In Biotechnology*, 37(4), 510-524.

doi: [10.1080/07388551.2016.1189871](https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1189871)

Sacui, I., Nieuwendaal, R., Burnett, D., Stranick, S., Jorfi, M., & Weder, C. et al. (2014). Comparison of the Properties of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Isolated from Bacteria, Tunicate, and Wood Processed Using Acid, Enzymatic, Mechanical, and Oxidative Methods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(9), 6127-6138.

doi: [10.1021/am500359f](https://doi.org/10.1021/am500359f)

Santos, S., Carbajo, J., & Villar, J. (2013). The Effect of Carbon and Nitrogen Sources on Bacterial Cellulose Production and Properties from *Gluconacetobacter sucrofermentans* CECT 7291 Focused on its use in Degraded Paper Restoration. *Bioresources*, 8(3), 3630-3645.

doi: [10.15376/biores.8.3.3630-3645](https://doi.org/10.15376/biores.8.3.3630-3645)

Satyanarayana, K., Guimarães, J., & Wypych, F. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 38(7), 1694-1709.

doi: [10.1016/j.compositesa.2007.02.006](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.006)

Sheykhnazari, S., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., & Gosalipour, M. (2011). Bacterial synthesized cellulose nanofibers; Effects of growth times and culture mediums on the structural characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1187-1191.

doi: [10.1016/j.carbpol.2011.06.011](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.011)

Sill, T., & von Recum, H. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.

doi: [10.1016/j.biomaterials.2008.01.011](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011)

Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.

doi: [10.1007/s10570-010-9405-y](https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y)

Spence, K., Habibi, Y., & Dufresne, A. (2011). Nanocellulose-Based Composites. *Cellulose Fibers: Bio- And Nano-Polymer Composites*, 179-213.

doi: [10.1007/978-3-642-17370-7_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_7)

Sreekumar, P., Joseph, K., Unnikrishnan, G., & Thomas, S. (2007). A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Composites Science And Technology*, 67(3-4), 453-461.

[doi: 10.1016/j.compscitech.2006.08.025](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.025)

Stephens, B., Azimi, P., El Orch, Z., & Ramos, T. (2013). Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmospheric Environment*, 79, 334-339.

[doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.06.050](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.050)

Sun, B., Long, Y., Zhang, H., Li, M., Duvail, J., Jiang, X., & Yin, H. (2014). Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning. *Progress In Polymer Science*, 39(5), 862-890.

[doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002)

Tang, Y., Shen, X., Zhang, J., Guo, D., Kong, F., & Zhang, N. (2015). Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydrate Polymers*, 125, 360-366.

[doi: 10.1016/j.carbpol.2015.02.063](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.063)

Vargas-Villagran, H., Romo-Urbe, A., Teran-Salgado, E., Dominguez-Diaz, M., & Flores, A. (2014). Electrospun polylactic acid non-woven mats incorporating silver nanoparticles. *Polymer Bulletin*, 71(9), 2437-2452.

[doi: 10.1007/s00289-014-1200-8](https://doi.org/10.1007/s00289-014-1200-8)

Woge O., Morán C., Chau A. (2021). Introducción al método del elemento finito: Solidworks y Matlab. In: Ideasencienciasingenieria.uaemex.mx.

<https://ideasencienciasingenieria.uaemex.mx/article/view/14589>

Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A., & Damerchely, R. (2012). The Effect of Flow Rate on Morphology and Deposition Area of Electrospun Nylon 6 Nanofiber. *Journal Of Engineered Fibers And Fabrics*, 7(4), 155892501200700. doi: [10.1177/155892501200700414](https://doi.org/10.1177/155892501200700414)

Zimmermann, T., Bordeanu, N., & Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1086-1093. doi: [10.1016/j.carbpol.2009.10.045](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045)

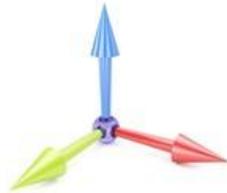
Zini, E., & Scandola, M. (2011). Green composites: An overview. *Polymer Composites*, 32(12), 1905-1915. doi: [10.1002/pc.21224](https://doi.org/10.1002/pc.21224)

Anexos I.

HOJA DE REGISTRO PARA ELECTROHILADO

FECHA: <u>25/09/2020</u>	HORARIO: <u>9:25 a.m.</u>
TEMPERATURA: <u>20 °C</u>	HUMEDAD: <u>84 %</u>
DISOLVENTE: <u>2,2-Dimethoxypropano</u>	

PRUEBA	DISTANCIA COLECTOR (mm)	VOLTAJE (kV)	VELOCIDAD (mL/h)	CONCENTRACION (%)
5	18	15	1	20



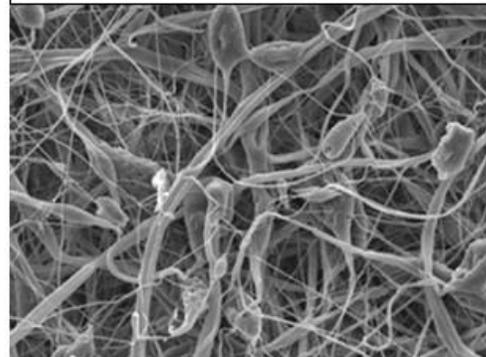
MOVIMIENTO EN LOS EJES :

X = 100 mm

Y = 100 mm

Z = 0

IMAGEN SEM



OBSERVACIONES:

La imagen nos muestra la formación de nanofibras de celulosa, formadas aleatoriamente, con defectos por escurrimiento por gotas de la disolución, fallo al formarse el cono de Taylor.

Anexo II.

**DIAMETROS REGISTRADOS DE
FILAMENTO PLA AL 100%**

1	1.725	21	1.755	41	1.730
2	1.740	22	1.747	42	1.741
3	1.767	23	1.762	43	1.762
4	1.777	24	1.739	44	1.753
5	1.756	25	1.741	45	1.781
6	1.730	26	1.753	46	1.725
7	1.721	27	1.770	47	1.756
8	1.744	28	1.763	48	1.749
9	1.761	29	1.742	49	1.732
10	1.752	30	1.755	50	1.760
11	1.728	31	1.748	51	1.780
12	1.734	32	1.751	52	1.763
13	1.756	33	1.770	53	1.747
14	1.739	34	1.773	54	1.759
15	1.780	35	1.742	55	1.763
16	1.770	36	1.739	56	1.771
17	1.761	37	1.729	57	1.739
18	1.743	38	1.737	58	1.747
19	1.738	39	1.743	59	1.752
20	1.729	40	1.756	60	1.761

Anexo iii.

DIAMETROS REGISTRADOS DE FILAMENTO PLA/CNFs al 5%

1	1.781	21	1.732	41	1.715
2	1.752	22	1.747	42	1.726
3	1.753	23	1.728	43	1.730
4	1.744	24	1.762	44	1.742
5	1.732	25	1.757	45	1.775
6	1.726	26	1.720	46	1.760
7	1.782	27	1.730	47	1.740
8	1.733	28	1.778	48	1.726
9	1.740	29	1.761	49	1.737
10	1.756	30	1.742	50	1.745
11	1.773	31	1.720	51	1.756
12	1.750	32	1.767	52	1.769
13	1.732	33	1.771	53	1.728
14	1.779	34	1.742	54	1.733
15	1.730	35	1.743	55	1.775
16	1.787	36	1.732	56	1.723
17	1.728	37	1.747	57	1.740
18	1.734	38	1.747	58	1.778
19	1.726	39	1.761	59	1.732
20	1.753	40	1.780	60	1.747

Anexo IV.

DIAMETROS REGISTRADOS DE FILAMENTO PLA/CB al 5%

1	1.737	21	1.728	41	1.747
2	1.752	22	1.752	42	1.758
3	1.743	23	1.765	43	1.737
4	1.781	24	1.772	44	1.742
5	1.715	25	1.730	45	1.773
6	1.780	26	1.741	46	1.740
7	1.732	27	1.728	47	1.775
8	1.773	28	1.737	48	1.758
9	1.761	29	1.743	49	1.759
10	1.742	30	1.762	50	1.773
11	1.751	31	1.733	51	1.756
12	1.759	32	1.758	52	1.775
13	1.740	33	1.765	53	1.750
14	1.737	34	1.743	54	1.742
15	1.721	35	1.739	55	1.733
16	1.744	36	1.765	56	1.749
17	1.762	37	1.726	57	1.747
18	1.758	38	1.760	58	1.754
19	1.730	39	1.729	59	1.763
20	1.748	40	1.735	60	1.758

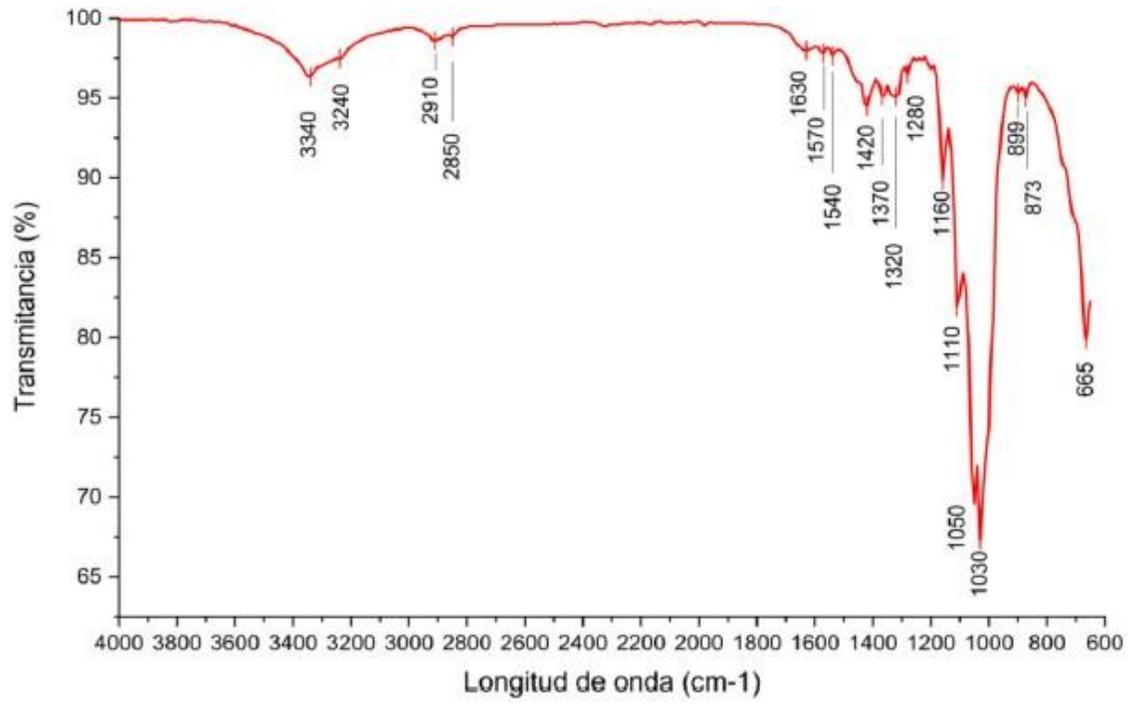
Anexo V.

RESULTADOS PRUEBA A TENSIÓN

Probeta	Límite elástico (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Densidad Kg/m ³
1TPLA00	53.28	3.332	1413
2TPLA00	55.56	3.264	1369
3TPLA00	53.35	3.342	1432
4TPLA00	55.48	3.126	1380
5TPLA00	55.45	3.458	1412
Media	54.564	3.3044	1401.2
Varianza	1.3077	0.0148	672.7
Desviación estándar	1.1435	0.1216	25.936
1TPLAEL	59.13	3.265	1372
2TPLAEL	60.65	3.126	1426
3TPLAEL	58.16	3.562	1380
4TPLAEL	59.33	3.423	1313
5TPLAEL	60.29	3.345	1355
Media	59.512	3.442	1369.2
Varianza	0.9768	0.0268	1677.7
Desviación estándar	0.9883	0.1639	40.95
t	1.7128	0.7566	-----
Valor de la tabla t "student"	2.0150	2.0150	-----
1TPLACB	61.23	3.621	1315
2TPLACB	60.57	3.426	1372
3TPLACB	62.45	3.489	1320
4TPLACB	61.46	3.592	1327
5TPLACB	61.25	3.567	1375
Media	61.392	3.539	1341.8
Varianza	0.4615	0.0063	856.7
Desviación estándar	0.6793	0.0799	29.26
t	3.0510	8.8195	-----
Valor de la tabla t "student"	2.0150	2.0150	-----

Anexo VI.

Espectro de FTIR de celulosa bacteriana de otro estudio realizado.



Anexo VII.

Recycling by Gamma rays of cellulose and cellulose based materials

Ima Zukeyt Garduño-Jaimes^a, Gonzalo Martínez-Barrera^b, Enrique Viguera-Santiago^b,
Julián Cruz-Olivares^c

^a Posgrado en Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, México.

^b Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México.

^c Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N. 50120. Toluca, Estado de México, México.

Dr. Gonzalo Martínez-Barrera
MEXICO

El sábado, 21 de agosto de 2021 12:34:18 GMT-5, AHMAD ILYAS BIN RUSHDAN 15965 <ahmadiyas@utm.my> escribió:

Dear Professor,

We are pleased to remind you of the chapter contribution for the book entitled "RECYCLED POLYMER BLENDS AND COMPOSITES: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATIONS".

Below is the list of important due dates to be taken action.

- (1) Submission of Abstract (150 words maximum): ~~15th May 2021~~ **Done**
- (2) Notification of acceptance of abstract (150 words maximum): ~~31th May 2021~~ **Done**
- (2) Submission of completed manuscript: **15th October 2021**
- (3) Revision of manuscript: **15th December 2021**

The manuscript should be prepared with more than **5,000 words** or **approximately 20 pages** including references, **double spacing**, and **12 points of Times New Roman** type of font. Please include **Figures and Tables** within the manuscript.

CAPÍTULO **3** 

MATERIALES COMPUESTOS
Y LA TECNOLOGÍA DE IMPRESIÓN
3D EN LA PRODUCCIÓN DE
MATERIALES INTELIGENTES

**Irna Zukeyt Garduño Jaimes¹, Gonzalo Martínez Barrera^{2*},
Enrique Viguera Santiago², Julián Cruz Olivares³**

¹Posgrado en Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlaconulco, San Cayetano 50200, México.

³Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N. 50120. Toluca, Estado de México, México.

zukeyt@yahoo.com.mx, gonzomartinez02@yahoo.com.mx, enriqueviguera@yahoo.com.mx, jcruzolivares@gmail.com

<https://doi.org/10.3926/oms.409.03>

Chapter 5 Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils



Gonzalo Martínez-Barrera, Irna Zukeyt Garduño-Jaimes,
Enrique Viguera-Santiago, Julián Cruz-Olivares, Nelly González-Rivas,
and Osman Gencel

1 Cellulose and Nanocellulose

Cellulose is considered to be the most abundant renewable polymer on earth. It is obtained from diverse sources as plants and algae, as well as by bacterial, enzymatic and chemical processes. Natural fibers are essentially made of cellulose, hemicellulose and lignin. Pectin, pigments and extractables can be found in low amounts. For this reason, natural fibers are also referred to as cellulosic fibers or lignocellulosic fibers [1]. The chemical structures of natural fibers are sophisticated. Each fiber is a compound in which the rigid cellulose microfibrils are embedded in a soft matrix mainly composed of hemicellulose and lignin. The cellulose fiber properties depend on the chemical composition, microfibril angle, cell dimensions and defects; they differ either from different sections of the plant or from different plants. The

G. Martínez-Barrera (✉) · E. Viguera-Santiago
Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de
Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera
Toluca-Atlaquemulco, 50200 San Cayetano, México
e-mail: gonzomartinez02@yahoo.com.mx

I. Z. Garduño-Jaimes
Posgrado en Materiales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Colón Esquina Paseo Toluca S/N, 50180 Toluca, México

J. Cruz-Olivares
Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esq. Paseo
Toluca S/N, 50120 Toluca, Estado de México, México

N. González-Rivas
Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km. 14.5 Carretera
Toluca-Atlaquemulco, Campus UAEMex "El Rosedal" San Cayetano-Toluca, 50200 Toluca de
Lerdo, Estado de México, México

O. Gencel
Department of Civil Engineering, Bartın University, Bartın 74100, Turkey

© Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021
S. Thomas and P. Balakrishnan (eds.), *Green Composites*,
Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials,
https://doi.org/10.1007/978-981-15-9643-8_5

135