

Desarrollo de Biocompositos Basados en Poliuretano, Fibras Naturales y Líquidos Iónicos
como Materiales Sostenibles para Aplicaciones Industriales

Marisol Fernández Rojas
Química, M. Sc. Ing. Tec. Materiales

Trabajo de Grado para Optar el título de Doctora en Química

Directora
Luz Ángela Carreño Díaz
Ph.D. en Química

Codirectora
Sandra Mara Oliveira Einloft
Ph.D. en Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias Básicas
Escuela de Química
Doctorado en Química
Bucaramanga
2018

Dedicatoria

A mis padres, a quienes siempre tendré tanto que agradecer

A mi hermana, la mejor amiga que la vida me dio

A mi esposo, quien siempre me anima, apoya y confía en mi

Agradecimientos

A la profesora Luz Angela Carreño, por su orientación y valiosos consejos, su disposición para atender mis inquietudes y por apoyar mis ideas. A la profesora Sandra Einloft, por su orientación y apoyo, por confiar en mí y acogerme siempre en la *Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS)*. A las dos mil gracias por poner a mi disposición su conocimiento, experiencia y todos los recursos a su alcance para realizar el doctorado.

Al departamento administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) por el crédito-condonable otorgado mediante la Convocatoria 617 de 2013, el cual me permitió dedicarme tiempo completo a la realización del doctorado.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo económico para la compra de reactivos, materiales, equipos, servicios técnicos, participación en congresos y realización de pasantía de investigación en el exterior.

Al Parque Tecnológico Guatigará de la Universidad Industrial de Santander, por los análisis realizados en los laboratorios de Microscopía, Difracción de Rayos X, Espectrometría de Masas, Polímeros y Ciencia de Superficies. Así mismo, a la Escuela de Química, por los análisis realizados en el Laboratorio Instrumental de Análisis Químico.

A la Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brasil) en especial al personal de la Facultad de Química, al Laboratorio de Resinas y Organometálicos (LOR) y

a los laboratorios de Caracterización de Materiales y Central de Microscopia y Microanálisis (LabCEMM) por los análisis realizados.

A mis amigos y compañeros, por toda su colaboración, por compartir sus conocimientos y ayudarme a resolver mis dudas: Juan Sebastián Ramírez, Lina Morantes, Henry Martínez, Jesica Mejía, Sergio Guerrero, Javier Plata, Andrés Gualdrón, Marilyn Álvarez, Natalia Bohórquez y Sandra Pinto.

Agradezco muy especialmente a Franciele Longaray, Leonardo Moreira, Rafael Duczinski y Fabiana Gonçalves, por su gran apoyo, compañía y colaboración durante la pasantía en la PUCRS, y por mostrarme que *“quem tem amigos, tem tudo”*.

A los estudiantes de química que codirigí, por su colaboración durante la realización de este proyecto de investigación y por permitirme hacer parte de su proceso de formación: Misael Cogollo, Edicson Mesa, Angelica Giorgi, María Fernanda Agudelo, Karina Pradilla, Andrea Martínez, Liliana Pacheco, Félix Muñoz, Sheyla Reyes y Daniel Cancino.

Tabla de Contenido

Introducción.....	19
1. Objetivos.....	25
1.1. Objetivos Generales.....	25
1.2. Objetivos Específicos	25
2. Marco de Referencia.....	27
2.1. Biopolímeros	27
2.1.1. Poliuretano.....	28
2.2. Materiales compuestos	30
2.2.1. Fibras sintéticas como refuerzo.	32
2.2.2. Fibras naturales como refuerzo	33
2.3. Líquidos Iónicos	38
3. Poliuretano reforzado con fibras naturales	41
3.1. Introducción.....	41
3.2. Materiales y métodos.....	43
3.2.1. Materiales	43
3.2.2. Transesterificación del aceite de ricino	44
3.2.3. Síntesis de matriz de poliuretano.....	44
3.2.4. Tratamiento químico de las fibras hiladas de Fique y Yute	46
3.2.5. Síntesis de biomateriales compuestos.....	46
3.2.6. Caracterización estructural, térmica, morfológica y mecánica de materiales	48
3.2.7. Ensayos de degradación ambiental de los biocompositos	51
3.3. Resultados y discusión	51
3.3.1. Estructura química del aceite de ricino transesterificado	51
3.3.2. Propiedades térmicas, mecánicas y estructura química de la matriz de PU.....	58
3.3.3. Caracterización estructural, térmica y resistencia a tracción de hilos de fique y yute.	76
3.3.4. Estructura, propiedades dinámico-mecánicas, mecánicas y térmicas de los materiales compuestos	88
3.3.5. Durabilidad de los materiales compuestos	103
3.4. Conclusiones.....	114

4. Espumas de poliuretano y líquidos iónicos para captura de CO ₂	116
4.1. Introducción.....	116
4.2. Materiales y métodos.....	120
4.2.1. Materiales	120
4.2.2. Preparación de espumas PUF/LIs.....	121
4.2.3. Caracterización de materiales compuestos PUF/LIs	122
4.2.4. Ensayos de captura de CO ₂	124
4.2.5. Ensayos de selectividad CO ₂ /CH ₄	126
4.3. Resultados y discusión	128
4.3.1. Caracterización del líquido iónico [EOMIM][Gly].....	128
4.3.2. Caracterización estructural y morfológica de PUF/LI.....	130
4.3.3. Propiedades térmicas y mecánicas de PUF/LIs.	143
4.3.4. Sorción de CO ₂ de los PUF/LI	149
4.3.5. Selectividad CO ₂ /CH ₄	156
4.4. Conclusiones.....	158
Referencias Bibliográficas.....	160

Lista de Figuras

Figura 1. Síntesis de Poliuretano a) reacción de poliadición, b) representación esquemática de PU segmentado (Król, 2007).	28
Figura 2. Transesterificación de aceite de ricino con trietanolamina.....	31
Figura 3. Ilustración de material compuesto de matriz polimérica.	32
Figura 4. Esquema de fibra natural (a) estructura (b) sección transversal.	34
Figura 5. Conformaciones de cadenas de celulosa a) celulosa I, b) celulosa II (Northolt, 2001).	35
Figura 6. Principales cationes y aniones presentes en los líquidos iónicos.....	38
Figura 7. Estructura química de los diisocianatos HDI y H ₁₂ MDI.	45
Figura 8. Montaje para elaboración de materiales compuestos a) molde de acero, b) molde conectado a bomba de vacío.	47
Figura 9. Espectros FT-IR del aceite de ricino antes y después de la transesterificación.....	53
Figura 10. Espectros ¹ H-RMN de CO y CO modificado con sus respectivas asignaciones. ...	55
Figura 11. Espectros de masas del aceite de ricino antes y después de la transesterificación. a) TEA CO 1:1, b) TEA CO 2:1, c) GLY CO 2:1, d) CO.	57
Figura 12. Esquema de reacción de transesterificación y los productos obtenidos (mono- y diglicéridos.....	58
Figura 13. Espectros FT-IR de PUs usando como diisocianato HDI y H ₁₂ MDI.....	59
Figura 14. Esquema de puentes de hidrogeno entre cadenas de PU (Clemitson, 2015).	61
Figura 15. Reacción de formación de PU a) alofonato, b) estructura entrecruzada.....	62
Figura 16. Termogramas de PUs a) TG, b) DTG.....	63
Figura 17. Curvas DSC para PU.	64

Figura 18. Mapas 3D del módulo DMT obtenido mediante imágenes AFM. a) PU-TH, b) PU-GH, c) PU-TH ₁₂ , d) PU-GH ₁₂	66
Figura 19. Imágenes SEM de PUs a) PU-CH, b) PU-TH, c) PU-GH, d) PU-TH ₁₂ y e) PU-GH ₁₂	67
Figura 20. Variación de propiedades viscoelásticas de PUs en función de la temperatura. a) Módulo de almacenamiento E', b) módulo de pérdida E'', c) tan δ	68
Figura 21. Curvas tensión-deformación de PUs a) escala 0-14 MPa, b) escala 0-1 Mpa.	71
Figura 22. Absorción de agua de PUs.	75
Figura 23. Imágenes de ángulo de contacto de PUs.....	75
Figura 24. Reacciones de modificación de celulosa. a) mercerización, b) acetilación, c) silanización, d) modificación con diisocianato.	77
Figura 25. Espectros FT-IR de fibras de fique. LF: fibras limpias, AF: fibras con tratamiento alcalino, AcF: fibras acetiladas, SF: fibras silanizadas, IF: fibras tratadas con isocianato.	79
Figura 26. Espectros FT-IR de fibras de yute. LY: fibras limpias, AY: fibras con tratamiento alcalino, AcY: fibras acetiladas, SY: fibras silanizadas, IY: fibras tratadas con isocianato.	80
Figura 27. Difractogramas de fibras naturales antes y después de los tratamientos químicos. a) fique, b) yute.	82
Figura 28. Termogramas de las fibras naturales antes y después de los tratamientos químicos a) fique, b) yute.	84
Figura 29. Estructura de filamentos en celulosa semicristalina (Lawrence, 2015).	87
Figura 30. Espectros FT-IR de los materiales compuestos a) fibra de fique, b) fibra de yute.	89
Figura 31. Módulo de almacenamiento y tan δ de los materiales compuestos en función de la temperatura a) PU-TH ₁₂ /fibra de fique, b) PU-TH ₁₂ /fibra de yute.	90
Figura 32. Termogramas de materiales compuestos con fibras de fique a) TGA PU-TH ₁₂ , b) DTG PU-TH ₁₂ ; y con fibras de yute c) TGA PU-TH ₁₂ , d) DTG PU-TH ₁₂	93
Figura 33. Curvas DSC de materiales compuestos de PU-TH ₁₂ con a) fibra de fique, b) fibra de yute.	96

Figura 34. Probetas utilizadas para los ensayos de tracción de dimensiones 250 mm x 15 mm x 5mm, a) PU-TH ₁₂ +AcF, b) PU-TH ₁₂ +AcY.	97
Figura 35. Curvas tensión deformación de materiales compuestos PU-TH ₁₂ +AcF y PU-TH ₁₂ +AcY.....	98
Figura 36. Imágenes SEM de la sección de ruptura de materiales compuestos a) PU-TH ₁₂ +AcF 200x, b) PU-TH ₁₂ +AcF 500 x, c) PU-TH ₁₂ AcY 200x y d) PU-TH ₁₂ AcY 500x.	99
Figura 37. Imágenes de biocompositos envejecidos a) con fibra de fique acetilada, b) con fibra de yute acetilada.....	104
Figura 38. Descomposición de uretano en aminas, dióxido de carbono y alqueno.	104
Figura 39. Espectros FT-IR de PU-TH ₁₂ +AcF envejecido.	106
Figura 40. Espectros FT-IR de PU-TH ₁₂ +AcY envejecido.....	107
Figura 41. Imágenes SEM a 8000x de materiales compuestos PU-TH ₁₂ +AcF antes y después del envejecimiento a) 0h, b) 250 h, c) 500h, d) 750, e) 1000h y f) sección de ruptura 1000 h.	108
Figura 42. Imágenes SEM a 8000x de materiales compuestos PU-TH ₁₂ +AcY antes y después del envejecimiento a) 0h, b) 250 h, c) 500h, d) 750, e) 1000h y f) sección de ruptura 1000 h.	109
Figura 43. Termogramas de materiales compuestos de PU-TH ₁₂ después de envejecimiento con a) AcF y b) AcY.....	110
Figura 44. Curvas DSC de materiales compuestos de PU-TH ₁₂ después de envejecimiento con a) AcF y b) AcY.....	112
Figura 45. Curvas de tensión-deformación para compuestos envejecidos a)PU-TH ₁₂ +AcF, b)PU-TH ₁₂ +AcY.	113
Figura 46. Estructura de los líquidos iónicos empleados. a) [BMIM][Cl], b) [BMIM][BF ₄], c) [EOMIM][Gly].	119
Figura 47. Sistema de sorción de doble cámara. a) válvulas, b) cámara porta-gas, c) cámara porta-muestra, d) medidor de presión y e) medidor de temperatura.	124
Figura 48. Espectros a) FT-IR, b) ¹ H-RMN y c) ¹³ C-RMN y termograma d) TGA, del [EOMIM][Gly].	128
Figura 49. Imagen fotográfica de PUF CBF ₄ 50.	130

Figura 50. Espectros FT-IR ATR de LIs, PUF y PUF/LIs.....	132
Figura 51. Espectros ^1H -RMN de PUFs y PUF/LIs.....	136
Figura 52. Espectro superficial XPS de PUF y PUF/LIs.	138
Figura 53. Estructura entrecruzada propuesta para PUF CCl 20 y PUF CBF ₄ 50.	141
Figura 54. Estructura entrecruzada propuesta para PUF CGly.	141
Figura 55. Micrografías SEM de PUF y PUF/LIs. a) PUF, b) PUF CCl ₂₀ , c) PUF CBF ₄ 50, d) PUF CGly 40. Magnificación 100x (izquierda) y 500x (derecha).....	142
Figura 56. Curvas de pérdida de masa para PUF, PUF CCl 20; PUF CBF ₄ 50 y PUF CGly 40.	145
Figura 57. Curvas DSC para PUF y PUF/LIs a) PUF CCl, b) PUF CBF ₄ , c) PUF Gly.	147
Figura 58. Solubilidad de CO ₂ en PUF y PUCF/LIs a 25 bar y 25°C.....	149
Figura 59. Interacciones intermoleculares propuestas entre diferentes grupos funcionales y el CO ₂ (Gabrienko et al., 2016).....	150
Figura 60. Interacción entre el CO ₂ y algunos aniones a)NO ₃ ⁻ , b) BF ₄ , c) N(CN) ⁻ , d)Ac, e) PF ₆ y f) Tf ₂ N (Bhargava & Balasubramanian, 2007).	152
Figura 61. Espectros FT-IR antes y después de captura de CO ₂	153
Figura 62. Solubilidad de CO ₂ en PUF CBF ₄ 40 desde 4 a 30 bar a 25°C.	155
Figura 63. Reúso de PUF CBF ₄ 40 en ensayos de remoción de CO ₂ a 25 bar y 25°C.	155
Figura 64. Selectividad CO ₂ /CH ₄ de PUF y PUF/LIs a 40 bar y 25°C.....	156
Figura 65. Reúso de PUF CGly 40 en ensayos de selectividad CO ₂ /CH ₄ a 25°C y 40 bar. ..	158

Lista de Tablas

Tabla 1. Denominación poliuretanos sintetizados.....	45
Tabla 2. Denominación de fibras naturales tratadas y PU-TH ₁₂ con fibras tratadas.....	47
Tabla 3. Índices de hidroxilo del aceite de ricino.	52
Tabla 4. Asignación de las señales FT-IR de CO (número de onda, cm ⁻¹).	54
Tabla 5. Asignación de las señales ¹ H-RMN de CO (400 MHz, CDCl ₃).	56
Tabla 6. Asignaciones de señales IR de espectros de PUs.	60
Tabla 7. Etapas de degradación de PUs.	64
Tabla 8. Temperaturas de transición vítrea.	65
Tabla 9. Propiedades viscoelásticas y densidad de entrecruzamiento.	69
Tabla 10. Propiedades mecánicas de los PUs.	72
Tabla 11. Comparación de las propiedades mecánicas de algunos PUs a base de CO.	73
Tabla 12. Ángulos de contacto de PUs	76
Tabla 13. Señales de los espectros FT-IR de las fibras de fique y yute (número de onda, cm ⁻¹).	81
Tabla 14. Índice de cristalinidad de las fibras de fique y yute antes y después de los tratamientos químicos.	83
Tabla 15. Etapas de degradación de las fibras de fique.	84
Tabla 16. Etapas de degradación de las fibras de yute.	84
Tabla 17. Propiedades mecánicas de las fibras de fique y yute.	86
Tabla 18. Propiedades viscoelásticas de los materiales compuestos y coeficiente de refuerzo	91
Tabla 19. Etapas de pérdida de masa de materiales compuestos con fibra de fique.	94

Tabla 20. Etapas de pérdida de masa de materiales compuestos con fibra de yute.	95
Tabla 21. Temperaturas de transición vítrea materiales compuestos.	96
Tabla 22. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos.	98
Tabla 23. Propiedades mecánicas de polímeros reforzados con fibras naturales.	101
Tabla 24. Etapas de degradación de PU-TH ₁₂ con AcF y AcY después de envejecimiento.	111
Tabla 25. Temperatura de transición vítrea PU-TH ₁₂ +AcF y PU-TH ₁₂ +AcY envejecidos. ...	112
Tabla 26. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos envejecidos.	113
Tabla 27. Compuestos utilizados para la obtención de PUF/LIs.	120
Tabla 28. Composición de espumas de poliuretano con líquidos iónicos.	122
Tabla 29. Asignación de las señales FT-IR de [EOMIM][Gly].	129
Tabla 30. Asignación señales ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN de [EOMIM][Gly] (400 MHz, DMSO-d ₆).	130
Tabla 31. Asignación de las señales FT-IR de PUF y PUF/LIs (número de onda, cm ⁻¹).	133
Tabla 32. Señales FT-IR de los materiales compuestos PUF/LIs (número de onda, cm ⁻¹) ...	134
Tabla 33. Asignación de las señales de los espectros ¹ H-RMN de PUFs y PUF/LIs.	137
Tabla 34. Composición superficial de PUF y PUF/LIs.	139
Tabla 35. Composición de C, N y O a partir de los espectros de alta resolución.	140
Tabla 36. Densidad espumas y tamaño de celda de PUF y PUF/ILs.	144
Tabla 37. Etapas de degradación para PUF y PUF/LIs.	146
Tabla 38. Temperaturas de transición vítrea para PUF y PUF/LIs.	147
Tabla 39. Resultados de ensayos tensión deformación para PUF y PUF/ILs.	148
Tabla 40. Comparación de la capacidad de captura CO ₂ con valores reportados.	154

Lista de Abreviaturas

AFM	Microscopia de Fuerza Atómica (del inglés Atomic Force Microscopy)
ATR	Reflectancia total atenuada (del inglés Attenuated total reflection)
BMIM BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-metilimidazolio
BMIM Cl	Cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio
CDCI ₃	Cloroformo deuterado
CO	Aceite de ricino (del inglés Castor Oil)
Composito	Adaptación del inglés de “composite”
CPTMS	(3-cloropropil) trimetoxisilano
DBTDL	Dilaurato de dibutilestaño
DMA	Análisis Dinámico-mecánico
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (del inglés Differential Scanning Calorimetry)
DTG	Derivada del porcentaje de masa en función de la temperatura
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
EOHMIM Gly	Glicinato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil imidazólio
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (del inglés Field emission scanning electron microscopy)
FN	Fibras naturales
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (del inglés Fourier Transform Infrared)
GC	Cromatografía de gases
GLY	Glicerol
H ₁₂ MDI	4,4 metilen bis(ciclohexil isocianato)
HDI	Hexametileno diisocianato
IC	Índice de cristalinidad

LI	Líquido iónico
MEA	Monoetanolamina
MEK	Metiletil cetona
MPa	Mega Pascales
MS	Espectrometría de masas (del inglés Mass spectrometry)
NaOH	hidróxido de sodio
PU	Poliuretano
PUF	Espuma de poliuretano (del inglés Polyurethane foam)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
Tan δ	factor de amortiguamiento
TCD	Detector de conductividad térmica
TCO	Aceite de ricino transesterificado
TEA	Trietanolamina
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico (del inglés Thermalgravimetric Analysis)
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (del inglés X-ray photoelectron spectroscopy)

Resumen

Desarrollo de Biocompositos Basados en Poliuretano, Fibras Naturales y Líquidos Iónicos como Materiales Sostenibles para Aplicaciones Industriales*

Autor: Marisol Fernández Rojas**

Palabras clave: *biopolímeros, fibras naturales, líquidos iónicos, materiales compuestos*

El desarrollo de nuevos materiales utilizando materia prima proveniente de fuentes renovables y más amigables con el medio ambiente, es de gran importancia para el desarrollo sostenible preservando el medio ambiente. En el presente trabajo de investigación se estudiaron dos tipos de biocompositos basados en poliuretano, el cual fue sintetizado a partir de aceite de ricino, una fuente renovable. Por una parte, se obtuvieron biocompositos de poliuretano reforzados con fibras naturales de fique y yute modificadas por medio de tratamientos químicos, lo cual mejoró la adhesión fibra-polímero y las propiedades mecánicas del poliuretano. Por otro lado, se soportaron líquidos iónicos en espumas macroporosas de poliuretano y se evaluó tanto la capacidad de captura de CO₂ como la selectividad por el CO₂ cuando se usa una mezcla CO₂/CH₄, se encontró que a mayor cantidad de líquido iónico menor capacidad de captura, pero mayor selectividad. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por: espectroscopia infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de masas (MS), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para los biocompositos a base de PU y fibras naturales, además se realizaron ensayos de tracción, análisis dinámico-mecánico (DMA), ángulo de contacto, absorción de humedad y degradación ambiental. En el caso de los biocompositos a base de PU y líquidos iónicos, se utilizó un sistema de sorción de doble celda para los ensayos de captura de CO₂ y de selectividad en mezclas CO₂/CH₄, en los cuales la composición de la mezcla se determinó por cromatografía de gases.

*Trabajo de Grado para optar al título de Doctora en Química

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Laboratorio de Investigación en Química Sostenible. Directora: Luz Angela Carreño Díaz, Ph.D. Co-directora: Sandra Einloft, PhD.

Abstract

Development of Biocomposites Based on Polyurethane, Natural Fibers and Ionic Liquids as Sustainable Materials for Industrial Applications*

Autor: Marisol Fernández Rojas**

Key-words: biopolymers, natural fibers, ionic liquids, composites

The development of new materials using raw materials from renewable sources and friendlier to the environment is of great importance for sustainable development while preserving the environment. In this research work, two types of biocomposites based on polyurethane were studied, which was synthesized from castor oil, a renewable source. On the one hand, polyurethane biocomposites reinforced with natural fibers of fique and jute modified using chemical treatments were obtained, which improved the fiber-polymer adhesion and the mechanical properties of the polyurethane. On the other hand, ionic liquids were supported in macroporous polyurethane foams and the capture capacity of CO₂, as well as the selectivity for CO₂ in a CO₂/CH₄ mixture, was evaluated; it was found that with a higher amount of ionic liquid, the capacity of capture decrease, but the selectivity increase. The materials obtained were characterized by: infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction (XRD), mass spectrometry (MS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA) and differential exploratory calorimetry (DSC). For biocomposites based on PU and natural fibers, tensile tests, dynamic-mechanical analysis (DMA), contact angle, moisture absorption and environmental degradation were also carried out. In the case of PU-based biocomposites and ionic liquids, a double-cell sorption system was used for CO₂ capture and CO₂/CH₄ mixture selectivity assays, in which one the mixture composition was determinate by gas chromatography.

*Trabajo de Grado para optar al título de Doctora en Química

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Laboratorio de Investigación en Química Sostenible. Directora: Luz Angela Carreño Díaz, Ph.D. Co-directora: Sandra Einloft, Ph.D.

Introducción

La investigación en el área de desarrollo de nuevos materiales recientemente se ha enfocado en producir materiales que generen un menor impacto ambiental al considerar su ciclo de vida, que sean reutilizables, reciclables y utilicen materias primas renovables para su producción. En esta área se destacan materiales como fibras naturales, líquidos iónicos y polímeros sintetizados a partir de materias primas renovables (Ghandi, 2014; Lligadas, Ronda, Galià, & Cádiz, 2013; M. A. Mosiewicki & Aranguren, 2013a; Saba, Jawaid, Alothman, & Paridah, 2016; Sabu Thomas, Joseph, Malhotra, Goda, & Sreekala, 2013).

Los polímeros son un tipo de material de alto interés debido a su versatilidad, estos pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones que van desde materiales de uso común, con baja exigencia en cuanto a propiedades mecánicas, hasta materiales para aplicaciones específicas en diferentes tipos de industrias (química, construcción, automotriz, embalaje, entre otras) (Ku, Wang, Pattarachaiyakoop, & Trada, 2011; Ramesh, Palanikumar, & Reddy, 2013; Taj, Munawar, & Khan, 2007; Wambua, Ivens, & Verpoest, 2003). Las fibras naturales han recibido atención como material renovable, ambientalmente aceptable y biodegradable, debido a sus buenas propiedades y ventajas frente a las fibras sintéticas, en términos de su relativo bajo peso, menor costo, menor daño a los equipos de procesamiento y buenas propiedades mecánicas tales como resistencia a tracción (Al-Oqla & Sapuan, 2014). Los líquidos iónicos, por su parte, han sido ampliamente estudiados y utilizados como solventes, catalizadores y materiales para extracción y remoción debido a la gran variedad de estructuras que pueden ser obtenidas,

además poseen una presión de vapor despreciable, alta estabilidad térmica y pueden ser reutilizados (Karadas, Atilhan, & Aparicio, 2010; Stojanovic & Keppler, 2012).

El poliuretano (PU) y los líquidos iónicos han sido estudiados en nuestro grupo de investigación en el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible de la Universidad Industrial de Santander y en el Laboratorio de Resinas y Organometálicos de la Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. El poliuretano ha sido utilizado como matriz para la obtención de nanocompositos usando talcos como cargas (L. M. dos Santos et al., 2015; Prado et al., 2015). Con relación a los líquidos iónicos, estos han sido sintetizados y utilizados para aplicaciones de captura de CO₂ (Aquino et al., 2014a), deshidratación de alcohol (Liévano & Díaz, 2016) y remoción de compuestos azufrados. Así mismo, estos han sido soportados en matrices de poliuretano (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016; Franciele L. Bernard, Rodrigues, et al., 2016; Magalhaes et al., 2014; Rojas et al., 2014a), sílice (Liévano & Díaz, 2016) y carbón activado para facilitar su manipulación, disminuir su costo y aumentar la eficiencia de remoción.

Para contribuir al desarrollo de materiales más amigables con el medio ambiente, en el presente proyecto de investigación se desarrollaron biocompositos usando poliuretano obtenido a partir de un poliol renovable como matriz. Por un lado, el PU se reforzó con fibras de fique y yute, con el fin de expandir el uso de fibras naturales como refuerzo y obtener un material que pueda ser utilizado en aplicaciones que requieran mayores propiedades mecánicas. Por otro lado, se obtuvieron espumas macroporosas de PU como soporte de líquidos iónicos, para aumentar la capacidad de captura de CO₂ y separación de este gas en mezclas CO₂/CH₄.

Esta tesis doctoral presenta el proceso de obtención y caracterización mediante análisis estructural, térmico, morfológico y mecánico, de biocompositos a base de poliuretano y fibras naturales de fique y yute, así como el análisis de la influencia del tipo de fibra y el tratamiento de estas en la adhesión fibra-polímero. Así mismo, presenta la síntesis y caracterización de líquidos iónicos soportados en espumas de poliuretano, el estudio de su capacidad de captura de CO₂ y la selectividad por este gas en una mezcla CO₂/CH₄.

Divulgación y Trabajos Codirigidos

Durante el desarrollo del presente proyecto de tesis doctoral, se realizaron las siguientes publicaciones en revistas, participaciones en eventos académicos y codirección de proyectos de pregrado:

Artículos Publicados

1. Fernández, M., Carreño, L. Á., Bernard, F., Ligabue, R., & Einloft, S. (2016). Poly(ionic liquid)s Nanoparticles Applied in CO₂ Capture. *Macromolecular Symposia*, 368(1), 98–106. <https://doi.org/10.1002/masy.201500148>
2. Fernández Rojas, M., Pacheco Miranda, L., Martínez Ramírez, A., Pradilla Quintero, K., Bernard, F., Einloft, S., & Carreño Díaz, L. A. (2017). New biocomposites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ capture. *Fluid Phase Equilibria*, 452, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.026>
3. Fernández Rojas, M., Giorgi Pérez A., Agudelo Hernández M., Carreño Díaz L.A. (2018). Introducing Students to Thermogravimetry coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Chemical Education* (Aceptado) <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00826>.
4. Bernard, F. L., Duczinski, R. B., Rojas, M. F., Fialho, M. C. C., Carreño, L. Á., Chaban, V. V., ... Einloft, S. (2018). Cellulose based poly(ionic liquids): Tuning cation-anion interaction to improve carbon dioxide sorption. *Fuel*, 211. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.057>.
5. Duczinski, R., Bernard, F., Rojas, M., Duarte, E., Chaban, V., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2018). Waste derived MCMRH- supported IL for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Natural*

Gas Science and Engineering, 54(March), 54–64.

<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.03.028>.

6. Cogollo, M.D., Salazar, M.A, Cely, M.J., Torres, A.M., Antolinez, J.V., Fernández Rojas, M., Carreño Díaz, L. A. (2018). Effect of the BMIM BF₄ immobilization on oxidized activated carbon in fuel desulfurization. Advanced Materials Letters, 9(6), 392-399. <https://doi.org/10.5185/amlett.2018.2065>.

Eventos académicos y congresos.

- Fernández M, Carreño LÁ, Bernard F, Ligabue R, Einloft S. Síntese e caracterização de poli (líquidos iônicos) e nanopartículas e sua avaliação em captura de CO₂. 13° Congresso Brasileiro de Polímeros. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil. 18 al 22 de Octubre de 2015. Modalidad: Poster.
- Fernández Rojas, M., Pacheco Miranda, L., Martínez Ramírez, A., Pradilla Quintero, K., Bernard, F., Einloft, S., Dalla V Felipe, Carreño Díaz, L. A. Synthesis, characterization and evaluation of composites based on castor oil polyurethane foams and ionic liquids for CO₂ Capture. 5th edition of the Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (IMIL 2017). Santos, São Paulo, Brasil. 5 al 7 de abril de 2017. Modalidad: Flash Communication.

Codirección Tesis de Pregrado, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.

- Cogollo Valdés, Misael David; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2016) Desulfurización de gasolina colombiana a través de un proceso químico verde utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] inmovilizado en una matriz de carbón activado.
- Mesa Palomino, Edicson; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2016) Tratamiento químico y caracterización de fibras naturales de yute y fique como agentes de refuerzo de poliuretano.

- Giorgi Pérez, Angélica María; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2017) Desulfuración de gasolina corriente a través de un proceso químico sostenible utilizando el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] inmovilizado en una matriz de fibra de celulosa extraída de la hoja de la piña.
- Agudelo Hernández, María Fernanda; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2017) Captura de dióxido de carbono empleando mezclas de líquido iónico con alcanolaminas soportadas sobre fibras de celulosa extraídas de hojas de piña.
- Pacheco Miranda, Liliana Andrea; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2017) Síntesis, caracterización y evaluación de un material compuesto basado en el líquido iónico [BMIM][BF₄] inmovilizado en espumas de poliuretano para la extracción de Zn²⁺, Cd²⁺ y Fe³⁺ presentes en soluciones acuosas.
- Martínez Ramírez, Andrea Paola; Pradilla Quintero, Karina Marcela Sophia; Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2017) Captación de CO₂ por medio de poli líquidos iónicos y materiales compuestos a partir de aceite de ricino modificado y los líquidos iónicos: cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]Cl y glicinato de 1-hidroxietil-3-metilimidazolio [C₂OHMIM][GLY].
- Cancino Acevedo, Johan Daniel. Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2018, en curso) Evaluación de biocompositos basados en poliuretano y el líquido iónico [BMIM][NTf₂] en la extracción de Co²⁺, Mn²⁺ y Ni²⁺ de soluciones acuosas.
- Muñoz Álvarez, Félix Camilo. Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2018, en curso) Eliminación de sulfuros (S²⁻) y cromo (Cr³⁺) presentes en aguas residuales de la industria curtiembre mediante tratamientos sostenibles.
- Reyes Atuesta, Sheylla Tatiana. Carreño Díaz, Luz Ángela, Dir.; Fernández Rojas, Marisol, Co-Dir. (2018, en curso) Evaluación de un material compuesto basado en el líquido iónico [BMIM][NTf₂] inmovilizado en espumas de poliuretano para la remoción de iones en soluciones acuosas.

1. Objetivos

1.1. Objetivos Generales

Desarrollar biocompositos de poliuretano rígido reforzado con fibras naturales modificadas químicamente y evaluar sus propiedades térmicas, mecánicas y durabilidad.

Obtener líquidos iónicos soportados en espumas de poliuretano y evaluar su capacidad de captura de CO₂ y selectividad en una mezcla CO₂/CH₄.

1.2. Objetivos Específicos

Evaluar el uso del aceite de ricino transesterificado con trietanolamina y glicerol, y de los diisocianatos 1,6-hexametileno diisocianato y 4,4-diciclohexilmetileno diisocianato en la obtención de poliuretano.

Obtener biocompositos a base de poliuretano con fibras de fique y yute tratadas químicamente y analizar la influencia del tipo de fibra y tratamiento en la adhesión de éstas a la matriz.

Evaluar las propiedades térmicas y mecánicas de los biocompositos obtenidos, así como su durabilidad mediante ensayos de envejecimiento acelerado.

Sintetizar biocompositos a base de líquidos iónicos BMIM Cl, BMIM BF₄ y EOHMIM GLY soportados en espumas de poliuretano y establecer sus propiedades por medio de análisis estructural, térmico, morfológico y mecánico.

Determinar la capacidad de captura de CO₂ de las espumas de poliuretano con líquido iónico soportado, así como la selectividad por este gas en una mezcla CO₂/CH₄ mediante ensayos de sorción.

2. Marco de Referencia

2.1. Biopolímeros

Los materiales poliméricos obtenidos a partir de fuentes renovables y/o que se descompongan en constituyentes ambientalmente amigables pueden ser clasificados como degradables, biodegradables, bio-base o biopolímeros. *Degradable* es un término amplio aplicado a polímeros o plásticos que se desintegran por un número de procesos incluyendo mecanismos de desintegración química, física y biodegradación por mecanismos biológicos; mientras que *biodegradable* se refiere a la degradación de polímeros bajo la acción de microorganismos como mohos, hongos y bacterias, dentro de un periodo específico de tiempo y un determinado ambiente (Niaounakis, 2015; Sabu Thomas et al., 2013).

El término *bio-base* hace referencia a los materiales de partida, y es aplicado a polímeros derivados a partir de fuentes renovables, es decir, si son reemplazadas por procedimientos naturales a un ritmo comparable o más rápido que su tasa de consumo. Los *biopolímeros* o *bioplásticos* pueden ser definidos bajo dos criterios: la fuente de los materiales de partida y la biodegradabilidad del polímero. Por lo tanto, los biopolímeros pueden ser sintetizados a partir de fuentes renovables (bio-basados) y ser biodegradables o no biodegradables, o pueden ser hechos a partir de combustibles fósiles y ser biodegradables. Finalmente, se encuentran los *biocompositos*, los cuales son biopolímeros o polímeros sintéticos con una fase dispersa natural. Los más recientes biocompositos se basan en un polímero de matriz biodegradable reforzado con fibras naturales (Sabu Thomas et al., 2013).

2.1.1. Poliuretano. Los poliuretanos (PU) son polímeros en los cuales la estructura de la cadena principal está compuesta por secciones aromáticas o alifáticas R1 y R2 unidas a través de grupos polares uretano como se muestra en la Figura 1a, donde la fracción R1 proviene del monómero isocianato y la R2 del componente polioliol (poliéter o poliéster). Estos polímeros generalmente son sintetizados mediante una reacción de poliadición que involucra diisocianatos y polioles con grupos hidroxilos terminales; mediante este proceso se pueden obtener PUs lineales, ramificados o reticulados. Adicionalmente pueden ser utilizados agentes reticulantes o extensores de cadena (Król, 2007). La estructura de las cadenas de los PU tiene segmentos rígidos, relacionados al isocianato y el grupo uretano, y segmentos flexibles, provenientes del polioliol como se muestra en la (Figura 1b).

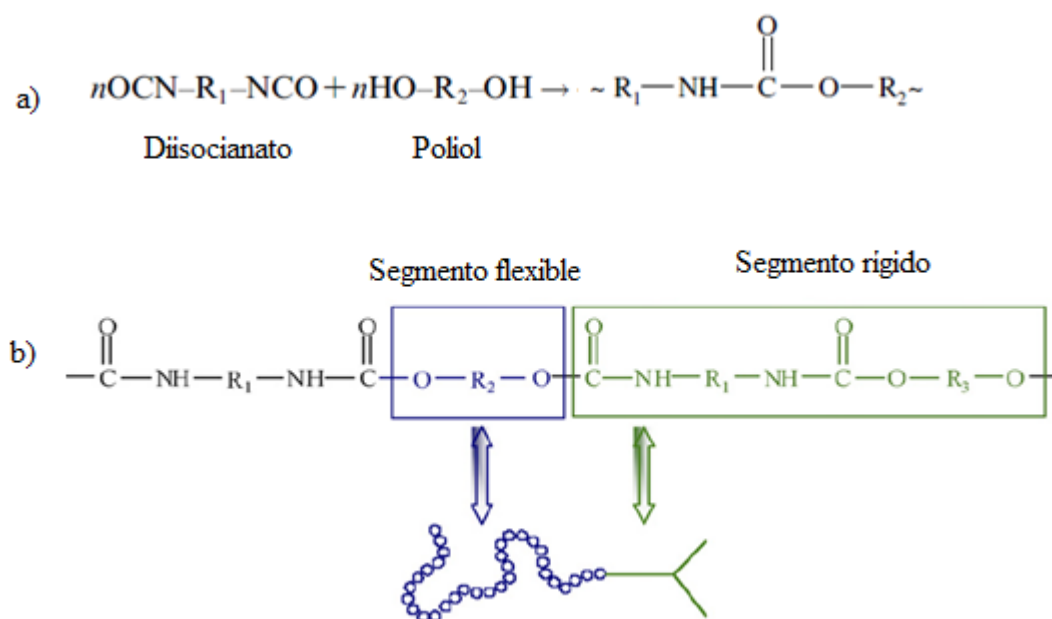


Figura 1. Síntesis de Poliuretano a) reacción de poliadición, b) representación esquemática de PU segmentado. Adaptado de Król (2007).

Las propiedades mecánicas y térmicas de los PUs dependen de la composición química, el tipo y peso molecular de los segmentos rígidos y flexibles (Panwiriyarat, Tanrattanakul, Pilard, Pasetto, & Khaokong, 2013). El uso de materias primas renovables es importante para promover el desarrollo sostenible. Para obtener PU bio-basados, se utilizan polioles de poliéter

y poliéster derivados de fuentes naturales. Los polioles de poliéter pueden ser producidos a partir de sacarosa, glucosa, fructosa y glicerol; los polioles de poliéster pueden ser obtenidos a partir de aceites vegetales, tales como aceites de ricino, soya, girasol y linaza. Los poliuretanos que contienen grupos éster en su estructura son más susceptibles a ser biodegradables que los que contienen grupos éter. Entre los polioles de poliéster más usados para obtener PUs biodegradables se encuentran la policaprolactona, polilactida y poliglicolida (Niaounakis, 2015).

Por otro lado, los isocianatos necesarios para obtener PUs no se producen a partir de fuentes renovables; algunos de los poliisocianatos alifáticos más utilizados para producir PU bio-basados son: hexametileno diisocianato (HDI), butano diisocianato (BDI), lisina diisocianato etil éster (LDI) y lisina diisocianato metil éster (LDIM). Estos isocianatos alifáticos pueden dar origen a PUs más estables a la radiación UV que los sintetizados a partir de isocianatos aromáticos, dependiendo del poliol utilizado (Huh, Kim, Rahman, & Kim, 2008; Ristić et al., 2013). Además, son utilizados otros diisocianatos como 4,4 metilen bis(ciclohexil isocianato) ($H_{12}MDI$), dado que se obtienen PUs con buenas propiedades mecánicas, estabilidad química y resistencia a la intemperie.

Los aceites vegetales están constituidos principalmente por moléculas de triglicéridos, ésteres de glicerol con tres cadenas de ácidos grasos de entre 6 y 22 átomos de carbono. Estas cadenas pueden ser modificadas químicamente mediante hidrólisis, transesterificación o por reacción/modificación de insaturaciones presentes en las cadenas de ácidos grasos, con el objetivo de introducir nuevos grupos funcionales, principalmente grupos éster, y aumentar la reactividad de la cadena de ácidos grasos, para así obtener materiales con un amplio rango de propiedades (M. A. Mosiewicki & Aranguren, 2013a).

Entre los aceites vegetales, el aceite de ricino es uno de los más abundantes, se extrae de la semilla de la planta "*Ricinus communis*". Este aceite es uno de los pocos glicéridos de origen natural de alta pureza, puesto que aproximadamente el 90% es ácido ricinoléico, el cual se encuentra presente principalmente en forma de triglicérido (alrededor del 90%) y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos (Abdullah & Salimon, 2010). Otros ácidos como el linoleico, oleico, esteárico y palmítico pueden ser encontrados en baja proporción. El aceite de ricino es el único poliol natural que posee tres grupos hidroxilo, lo cual permite la producción de sistemas de uretano entrecruzados. Sin embargo, el número de hidroxilos es relativamente bajo, por lo tanto, las redes de poliuretano presentan un bajo grado de entrecruzamiento y esto se refleja en su baja resistencia mecánica y térmica. Para aumentar el número de grupos OH y mejorar sus propiedades mecánicas, una alternativa es modificar químicamente los grupos éster para convertir el triglicérido en monoglicéridos y diglicéridos, más reactivos, a través de reacciones de transesterificación con moléculas como glicerol o trietanolamina, los productos obtenidos en esta última se muestran en la Figura 2 (Dave & Patel, 2017a; Valero, Pulido, Ramírez, & Cheng, 2008a).

2.2. Materiales compuestos

Los materiales compuestos comprenden un material débil, conocido como matriz (orgánica o inorgánica), en el cual es incrustado un material más fuerte, conocido como refuerzo, el cual proporciona resistencia y rigidez, ayudando a soportar la carga estructural. Esencialmente, los constituyentes de los materiales compuestos mantienen sus propiedades físicas y químicas individuales; al unirse, producen una combinación de cualidades que estos no podrían tener por sí solos (Taj et al., 2007). En la síntesis de materiales compuestos, las matrices más

comunes son metálicas, de cerámica, de carbón y poliméricas. Los materiales utilizados como refuerzo pueden ser fibras, sintéticas y naturales, y materiales no-fibrosos (particulados).

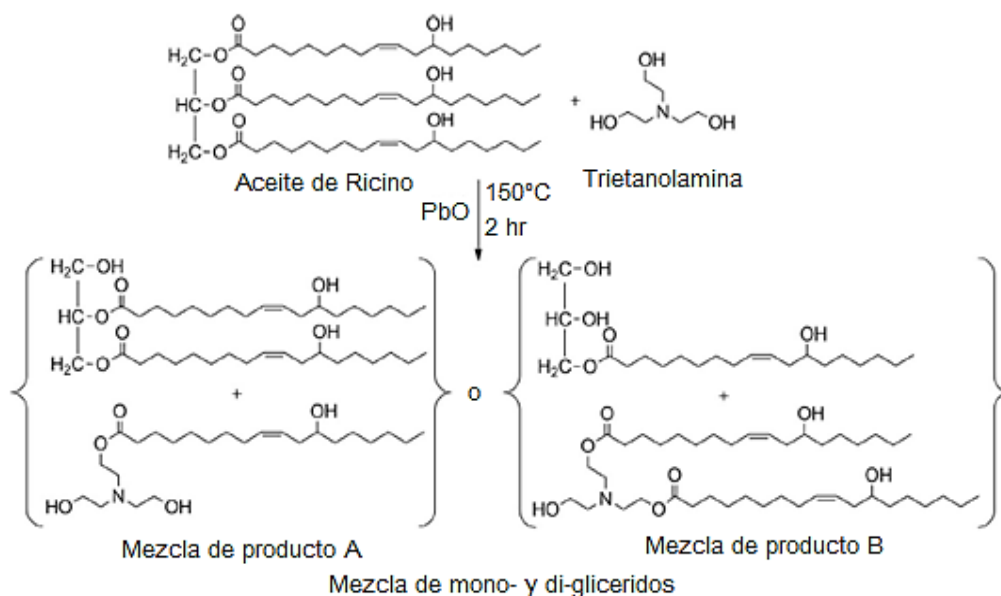


Figura 2. Transesterificación de aceite de ricino con trietanolamina. Adaptado de Dave & Patel (2017a).

Las fibras son ampliamente utilizadas, generalmente estas tienen una resistencia a la tracción y un módulo elástico mayor a los de la matriz. Estas sirven como refuerzo cuando puede producirse la transferencia de estrés a la matriz, de lo contrario, actuarían simplemente como agentes de relleno. La adhesión o unión interfacial entre la fibra y la matriz determinan que tan efectivamente la tensión puede ser transferida a las fibras y la matriz. Una fuerte adhesión fibra-matriz en las interfaces es necesaria para que haya una transferencia efectiva y una distribución de carga de la matriz a las fibras y viceversa (Sabu Thomas et al., 2013). La matriz, además de jugar un papel importante en la capacidad de soportar la carga de tracción, proporciona una barrera contra ambientes adversos, protege las fibras de la abrasión mecánica y las mantiene en su posición y orientación (Jones & Huff, 2009).

Los materiales compuestos de matriz polimérica son los más avanzados, consisten en un polímero termoplástico o termofijo, el cual puede ser la fase continua y dominante, reforzado con fibras naturales o sintéticas, que pueden ser la fase discontinua u ocasionalmente continua, como se ilustra en la Figura 3. El material compuesto puede ser expuesto a ambientes térmicos, químicos y mecánicos, que generen una interfaz entre la fibra y la matriz. La matriz polimérica puede interactuar o no, química y/o físicamente, con la interfaz a través de las interfaces. Durante el procesamiento del compuesto se pueden formar enlaces químicos, interdifusión molecular, interpenetración, entre otras. A su vez, las fibras pueden interactuar o no, química o físicamente, con la interfaz, esto depende de la rigidez, diámetro, forma, topografía, morfología y mojabilidad, de la fibra (Sabu Thomas et al., 2013).

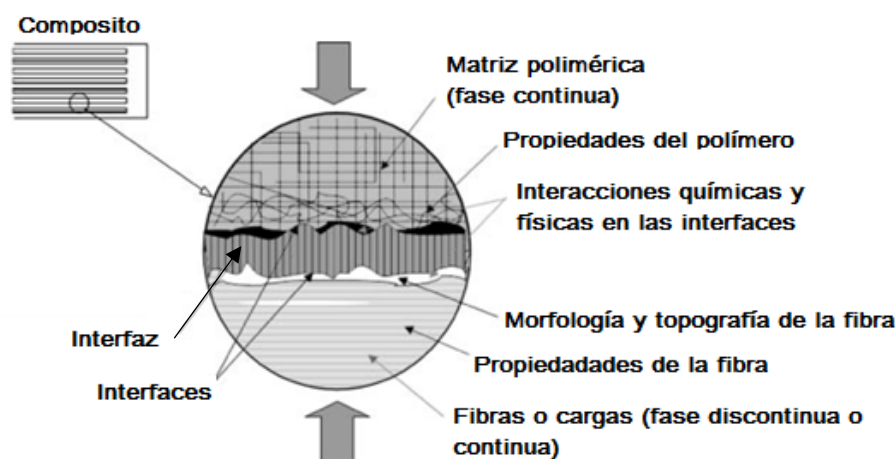


Figura 3. Ilustración de material compuesto de matriz polimérica. Adaptado de Sabu Thomas et al. (2013).

2.2.1. Fibras sintéticas como refuerzo. Los dos tipos de fibras sintéticas más comunes son fibra de vidrio y carbono. Las fibras de carbono se basan únicamente en el elemento carbono, la fuerte unión covalente entre átomos de carbono con hibridación sp^2 les concede una alta rigidez. Estas pueden ser sintetizadas principalmente a partir de poliacrilonitrilo

(PAN), para aplicaciones de alta resistencia mecánica y térmica, o a partir de brea, para otras aplicaciones (Paris & Peterlik, 2009). Estas fibras son usadas como refuerzo unidireccional en la fabricación de materiales compuestos, cuyas propiedades dependen de la matriz, la alineación de la fibra, la fracción de volumen de la fibra y la matriz, y de las condiciones de moldeo. Los materiales compuestos de fibras de carbono, particularmente aquellos de matriz polimérica, han sido ampliamente utilizados en la industria aeroespacial, automovilística, artículos de deporte, entre otras, debido a su alta resistencia, alto módulo, baja densidad y costo razonable para estas aplicaciones (Taj et al., 2007).

En cuanto a las fibras de vidrio, la mayoría de las usadas actualmente están hechas de vidrios de silicato, conteniendo al menos 50% de SiO_2 . Estas son ampliamente utilizadas como refuerzo de materiales poliméricos (Jones & Huff, 2009). Las principales ventajas de la fibra de vidrio son su bajo costo, comparado con las fibras de carbono, alta resistencia a la tracción, alta resistencia química y excelentes propiedades aislantes. Los dos tipos de fibras de vidrio comúnmente usados en la industria de plásticos reforzados con fibra son E-vidrio (vidrio de alúmino-borosilicato con menos de 1% peso/peso de óxidos alcalinos) y S-vidrio (vidrio de alúmino silicatos con alto contenido de MgO y alta resistencia a la tracción) (Taj et al., 2007).

2.2.2. Fibras naturales como refuerzo. El término fibras naturales cubre un amplio rango de fibras vegetales, animales y minerales. Sin embargo, a nivel industrial usualmente se refiere a fibras de madera y aquellas de origen agrícola, extraídas de materiales fibrosos como hojas, tallos, raíces y semillas. Existe gran variedad de fibras vegetales como algodón, ceiba, lino, cáñamo, yute, ramio, sisal, henequén y coco. Estas fibras son materiales compuestos de

fibrillas de celulosa huecas unidas por una matriz de hemicelulosa y lignina (Figura 4) (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2013).

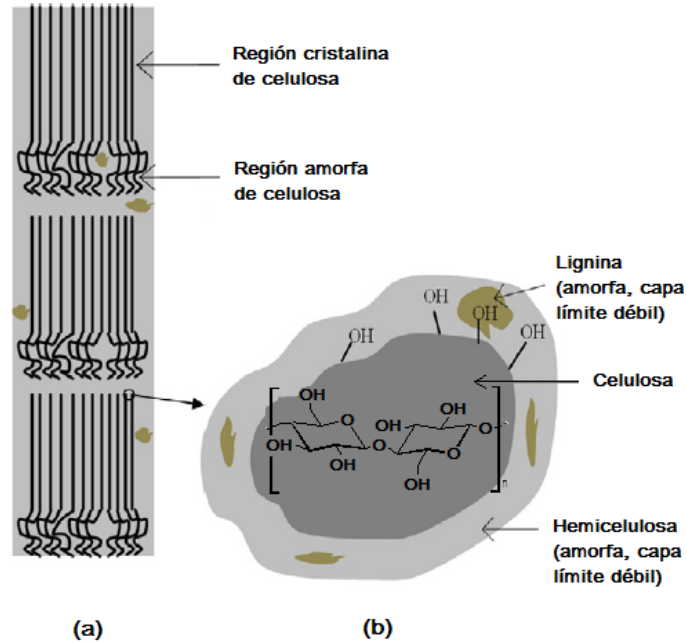


Figura 4. Esquema de fibra natural (a) estructura (b) sección transversal. Adaptado de Kabir et al. (2013) y Qiu & Hu (2013).

La celulosa, su componente principal, es un polímero natural cuya unidad de repetición consiste en un monómero de glucopiranosas. La celulosa presenta gran resistencia y rigidez por unidad de volumen y es el material de construcción de células fibrosas largas encargado del transporte de carga primaria (Kabir et al., 2013). Cada fibrilla tiene una estructura compleja de capas, que consiste en una pared primaria delgada que rodea una pared secundaria gruesa. Esta pared secundaria está hecha de tres capas, donde la capa delgada intermedia consiste en una serie de microfibrillas celulares enrolladas helicoidalmente formadas a partir de moléculas de celulosa de cadena larga, el ángulo entre el eje de la fibra y las microfibras se denomina ángulo microfibril. Las propiedades mecánicas de estas fibras dependen del contenido de celulosa, el grado de polimerización y el ángulo microfibril (Jayaraman, 2003).

La estructura de la celulosa es tanto cristalina como amorfa, en la región amorfa, la celulosa es menos compacta y los grupos hidroxilo presentes en esta región están relativamente libres para reaccionar con sustancias químicas en contraste con lo que sucede en la región cristalina. Dentro de la región cristalina, la celulosa tiene varios polimorfos debido a que se pueden formar diferentes tipos de puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo y los átomos de oxígeno, lo cual produce rearrreglos de los anillos piranosa y hace que las cadenas de celulosa puedan exhibir diferentes empaquetamientos cristalinos. Estos polimorfos han sido denominados como celulosa I (forma nativa), II (preparada por regeneración o tratamiento alcalino), los cuales se muestran en la

Figura 5, III (preparada por tratamiento con amoniac) y IV (tratamientos térmicos) (Kovalenko, 2010). La celulosa I puede existir de dos formas: $I\alpha$ (una cadena triclinica) y $I\beta$ (dos cadenas monoclinicas) (ATALLA & VANDERHART, 1984).

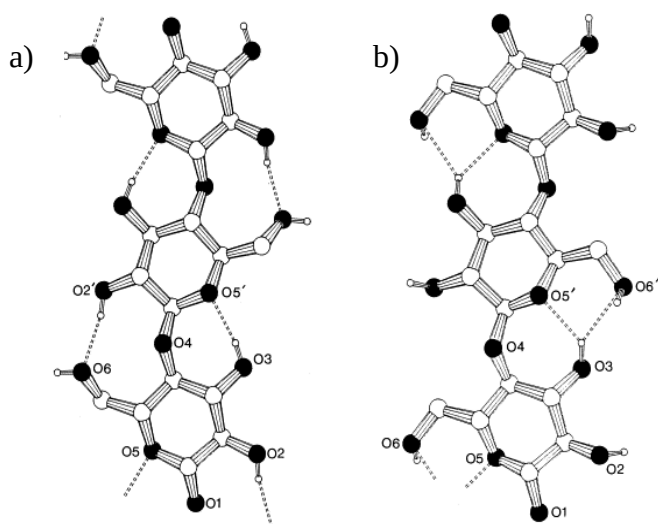


Figura 5. Conformaciones de cadenas de celulosa a) celulosa I, b) celulosa II. Adaptado de Northolt (2001).

La hemicelulosa y lignina siempre tienen estructuras amorfas donde los grupos hidroxilos también están presentes y debido a su libertad pueden combinarse fácilmente con moléculas de agua de la atmósfera las cuales penetran la superficie de la fibra. Estas moléculas de agua también se pueden combinar con los grupos hidroxilo de la celulosa (Kabir et al., 2013). Lo anterior les confiere el carácter hidrofílico y polar a las fibras, las cuales tienen entre 5 y 20% contenido de humedad (S. Thomas, Pothan, & Cherian, 2009).

Las fibras naturales presentan ventajas significativas sobre las fibras sintéticas de vidrio y de carbono, tales como bajo costo, baja densidad, propiedades de tensión comparables, son no abrasivas para los equipos, no irritan la piel y presentan un menor riesgo para la salud, reducen el consumo de energía, son renovables, ampliamente disponibles, reciclables y biodegradables (Malkapuram, Kumar, & Yuvraj Singh Negi, 2009). Las propiedades de los compuestos reforzados con fibras dependen en gran medida de la adhesión interfacial entre la matriz y las fibras, así como de la cantidad de fibras usadas como refuerzo, en general, un incremento en la cantidad de fibra genera un aumento de las propiedades de tensión. (Ku et al., 2011). Actualmente, varios tipos de fibras naturales han sido investigadas para reforzar plásticos, tales como: lino, cáñamo, yute, madera, cáscara de arroz, trigo, cebada, avena, caña (azúcar y bambú), hierba, kenaf, ramio, palma de aceite, sisal, fique, fibra de coco, fibra de hoja piña, fibra de banano, entre otras.

2.2.2.1. *Tratamientos realizados a las fibras naturales*

La característica hidrofílica de las fibras naturales afecta las propiedades mecánicas de los materiales compuestos debido a que la humedad puede conducir a una pobre interacción en la interface fibra-polímero y llevar a la obtención de productos porosos. Las fibras hidrofílicas

tienen baja capacidad de adhesión con la mayoría de los materiales aglutinantes o matrices hidrófobas utilizadas durante el procesamiento del material compuesto, esto puede causar mojabilidad insuficiente entre la resina polimérica y la superficie de las fibras, resultando en desmejora de sus propiedades mecánicas y alta capacidad de absorción de agua, lo cual no es deseado. Para mejorar la unión entre la fibra y la matriz, y reducir la absorción de agua de la fibra, la superficie de las fibras puede ser modificada mediante tratamientos térmicos y químicos; esto a su vez permite obtener biocompositos con mejores propiedades mecánicas.

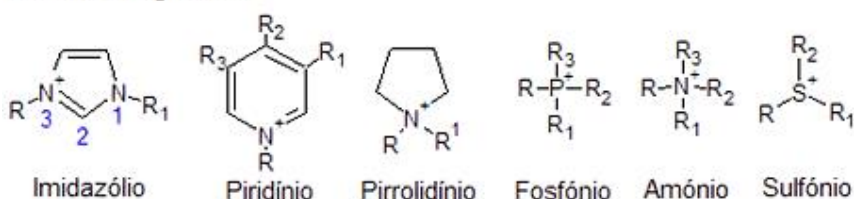
Por un lado, los tratamientos químicos pueden activar y/o disminuir el número de grupos hidroxilo presentes en la región amorfa de la celulosa y exponer su estructura para reaccionar con los materiales aglutinantes o matrices e introducir nuevos grupos, con lo cual se mejora la interacción química de las fibras con la matriz. Las sustancias químicas utilizadas en los tratamientos también reaccionan con la hemicelulosa y la lignina, lo cual modifica su proporción dentro de las fibras, esto puede afectar la estabilidad estructural y las propiedades mecánicas de la fibra. Por otro lado, los tratamientos térmicos en general se realizan a menos de 120°C para evitar deteriorar las fibras, pues por encima de esta temperatura aumenta la fragilidad de la fibra y se reduce su resistencia (Milanese, Cioffi, & Voorwald, 2012).

Entre los tratamientos químicos el más común es el alcalino, también denominado mercerización, en el cual se eliminan componentes de las fibras como productos químicos extraíbles, lignina y hemicelulosa. Otros tratamientos más específicos son: silano, acetilación, benzoilación, acrilación, agentes de acoplamiento maleados, permanganato, peróxido, isocianato, ácido esteárico, triazina, derivados de ácidos grasos y hongos (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012).

2.3. Líquidos Iónicos

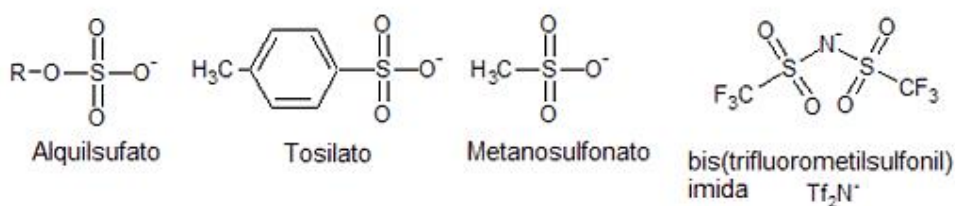
Los LIs son sales compuestas esencialmente por un catión orgánico y un anión inorgánico, la Figura 6 presenta los iones más comunes. Las propiedades de los LIs están determinadas por la estructura y las interacciones de los iones presentes, algunas de estas son: puntos de fusión generalmente por debajo de 100°C, baja presión de vapor (baja volatilidad), baja toxicidad y inflamabilidad, buena estabilidad química y electroquímica, alta densidad, alta viscosidad, alta polaridad, gran conductividad iónica y capacidad calorífica, capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos; además pueden ser reutilizados.

Cationes Orgánicos



R= grupos alquílicos; -NH₂, -NH-, OH, OR, SH, PPh₂ ou úrea (LIs funcionalizados)

Aniones Orgánicos



Aniones Inorgânicos

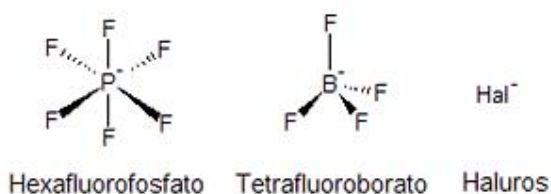


Figura 6. Principales cationes y aniones presentes en los líquidos iónicos. Adaptado de Sigma Aldrich (2018). Obtenido de <http://www.sigmaaldrich.com>.

Los iones de los LIs se pueden cambiar a través de procesos sencillos de intercambio iónico, esto es una ventaja ya que conduce a numerosas posibilidades de variación y permite que sean proyectados para aplicaciones específicas. Otra gran ventaja es su presión de vapor insignificante (alto “potencial verde”), por lo tanto, la pérdida por evaporación de solvente es despreciable (Wappel, Gronald, Kalb, & Draxler, 2010).

Inicialmente, la mayoría de las investigaciones relacionadas con LIs fueron asociadas a sus aplicaciones en química verde como sustitutos de los solventes orgánicos volátiles; recientemente, los LIs han encontrado un número creciente de aplicaciones en otras áreas tales como: catálisis, química orgánica y de polímeros, separación selectiva de gases, medios de extracción, electroquímica, química analítica, energía, nanotecnología y biotecnología, entre otros (Ghandi, 2014).

Los líquidos iónicos han demostrado un gran potencial en la absorción física y la separación selectiva de CO₂, ya que no generan subproductos ni se degradan. Bates et al. (2002) describieron la particular importancia de los LIs como nuevos absorbentes de CO₂ (Bates, Mayton, Ntai, & Davis, 2002); Anthony et al. (2004) mostraron que los LIs pueden ser utilizados para separación de gases, especialmente en la captura de CO₂ a partir de mezclas de N₂ o CH₄, ya que estos tienen buena selectividad hacia el CO₂ (Anthony, Aki, Maginn, & Brennecke, 2004).

La solubilidad de CO₂ ha sido estudiada en una amplia gama de LIs basados en cationes fosfónico, amonio, piridinio e imidazol, estos últimos dominan la literatura. Inicialmente, los LIs imidazólicos poseían sólo grupos alquílicos con cadenas laterales en las posiciones 1 y 3 del anillo imidazol, recientemente, se han agregado grupos funcionalizados en la cadena lateral

del nitrógeno 1, generalmente aquellos que contienen átomos de oxígeno, -OH, y de nitrógeno tales como -NH₂, -NH- y aminas terciarias, resultando en una serie de LIs denominados funcionalizados, los cuales diversifican las aplicaciones de los LIs imidazólicos (Bates et al., 2002).

3. Poliuretano reforzado con fibras naturales

3.1. Introducción

Los materiales compuestos o “compositos” de matriz polimérica, son ampliamente utilizados en industrias tales como química, construcción, embalaje, automotriz y de transporte, entre otras, debido a que tienen buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, durabilidad y se pueden moldear fácilmente (Al-Oqla & Sapuan, 2014). Las resinas de poliuretano son atractivas como matriz debido a su versatilidad estructural, así como al hecho de que pueden usarse derivados tanto de aceites vegetales como del petróleo para su obtención. Tradicionalmente, estos materiales se han sintetizado a partir de polioles provenientes de la industria petroquímica como poliéster, poliéter y acrílicos, sin embargo, el interés en el uso de aceites vegetales ha crecido en los últimos años, ya que estos provienen de fuentes renovables y en algunos casos permiten obtener materiales biodegradables (Lligadas et al., 2013; M. A. Mosiewicki & Aranguren, 2013b).

El aceite de ricino (CO, por las siglas en inglés de “*Castor Oil*”), es uno de los aceites vegetales más utilizados como poliol, debido a que es uno de los más baratos, no volátil y no comestible, por lo que la disponibilidad de alimentos no se ve afectada (Datta & Głowińska, 2014; Gaddam & Palanisamy, 2016). Además, es un aceite industrial atractivo, ya que está compuesto aproximadamente en un 90% del triglicérido ácido ricinoléico, el cual contiene grupos hidroxilo disponibles para reaccionar con los diisocianatos y formar poliuretano (Al-Oqla & Sapuan, 2014; Ganetri, Tighzert, Dony, & Challioui, 2013). Este aceite ha sido modificado mediante reacciones de transesterificación para aumentar su índice de hidroxilo y

así obtener polímeros reticulados con mejores propiedades mecánicas (Dave & Patel, 2017a; Yakushin et al., 2014).

Los poliuretanos han sido reforzados con fibras naturales (FN) para obtener biocompositos, estas fibras son más compatibles con esta matriz, en comparación con otras resinas, debido a las posibles interacciones de los grupos hidroxilo en las fibras y los grupos isocianato del poliuretano (Khodabakhshi & Mirabedini, 2017). Como agentes de refuerzo de PU han sido ampliamente investigadas fibras naturales como el kenaf, cáñamo, lino, yute y sisal, entre otras, las cuales han mostrado ser una alternativa viable a las fibras sintéticas de vidrio y de carbono (Fiorelli et al., 2013; Miao, Liu, Wang, & Zhang, 2011; Milanese et al., 2012; Miléo, Mulinari, Baptista, Rocha, & Gonçalves, 2011; Saba et al., 2016). Las FN tienen la ventaja de ser de baja densidad, biodegradables, económicas, reciclables, ampliamente disponibles y poseer propiedades mecánicas comparables a las sintéticas. Dentro de las fibras naturales, las de yute han sido ampliamente estudiadas como refuerzo en varias matrices poliméricas, debido a que esta es considerada la fibra vegetal más barata con una resistencia a la tracción muy alta y baja extensibilidad (“Jute reinforced polymer composites,” 2008). Para mejorar la adhesión con la matriz, se han realizado tratamientos físicos y químicos, con los cuales se han obtenido materiales compuestos que han mostrado propiedades comparables a los reforzados con fibras sintéticas (Kabir et al., 2012; Kalia, Thakur, Celli, Kiechel, & Schauer, 2013; Ramesh et al., 2013).

En Colombia, la planta de fibra natural más cultivada es la *Furcraea Andina* de la cual se obtiene la fibra de fique, siendo este país su mayor productor (Gómez Hoyos & Vázquez, 2012a; M A Hidalgo-Salazar, Mina, & Herrera-Franco, 2013; Miguel A. Hidalgo-Salazar, Muñoz, & Mina, 2015). Esta fibra tiene propiedades similares al sisal y ha mostrado ser

efectiva como agente de refuerzo de matrices poliméricas. Se han reportado compuestos de matriz epoxi reforzados con fibras de fique unidireccionales, los cuales presentaron propiedades comparables a la madera convencional utilizada en la construcción (Gómez Hoyos & Vázquez, 2012b). Otros estudios han reportado que la incorporación de fibras de fique a polietileno de baja densidad, obtenido del proceso de reciclaje de embalajes Tetrapak, aumentó la rigidez de materiales compuestos obtenidos mediante moldado por compresión a alta temperatura (Miguel A. Hidalgo-Salazar et al., 2015). Hasta el momento, no se ha estudiado la capacidad de refuerzo de las fibras de fique en matrices de PU basados en el CO.

Para expandir el uso de la fibra de fique y evaluar el uso potencial de los compuestos de PU/fique, se estudiaron y compararon las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de los compuestos de PU obtenidos con fibras de yute y fique químicamente tratadas. Este capítulo presenta la síntesis y caracterización de la matriz de PU a partir de CO modificado como poliol, y los diisocianatos HDI y H₁₂MDI. Así mismo, se presentan los tratamientos y la caracterización de las fibras de fique y yute, la obtención de materiales compuestos con estas fibras, su caracterización mecánica, térmica y morfológica y la evaluación de su durabilidad.

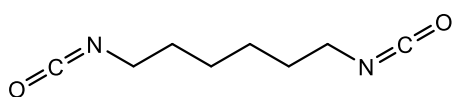
3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Materiales. El aceite de ricino (CO) fue suministrado por Laboratorios León Ltda. Las fibras hiladas de fique, extraídas de las hojas de la planta *Furcraea Andina*, y las de yute, extraídas de la planta *Corchorus olitorius*, fueron adquiridas en el mercado local. Los diámetros de los hilos se encontraban entre 2.6 y 2.8 mm. Los reactivos utilizados fueron: trietanolamina (TEA, 99%, AppliChem), glicerol (GLY, 99,5%, Merck), metiletil cetona (MEK, 99%, Merck), diisocianato de hexametileno (HDI, 99%, Merck), 4,4-diciclohexilmetileno diisocianato (H12MDI, 90%, Aldrich), dilaurato de dibutilestano (DBTDL, 95%, Aldrich),

hidróxido de sodio (NaOH, > 90%, Merck), (3-cloropropil) trimetoxisilano (CPTMS, > 97%, Merck), ácido acético (AA, > 99,8%, Sigma-Aldrich).

3.2.2. Transesterificación del aceite de ricino. Inicialmente, el aceite de ricino (CO) a ser utilizado como poliol para la síntesis de poliuretano, se transesterificó con TEA (en relación molar TEA CO 1:1 y 2:1) y GLY (en relación molar GLY CO 2:1) para aumentar su índice de hidroxilo. El CO (0.12 mol), la TEA (0.12 o 0.24 mol) o el GLY (0.24 mol) y el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 (0,2%), usado como catalizador, se mezclaron en un matraz equipado con un condensador, un agitador mecánico, una entrada y salida de nitrógeno y un controlador de temperatura. La mezcla se agitó durante 2 horas a 150°C para obtener aceite de ricino transesterificado (TCO) siguiendo el procedimiento descrito por V.J. Dave y H.S. Patel (Dave & Patel, 2017b). El índice de hidroxilo del TCO se determinó según la norma ASTM D1957-95 y su estructura se analizó mediante espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés) usando un sistema MALDI TOF/TOF ultrafleXtreme (Bruker) de 100 a 1500 m/z, empleando ácido dihidroxibenzoico (DHB) como matriz, y mediante resonancia magnética nuclear (RMN) en un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz, usando CDCl_3 como solvente.

3.2.3. Síntesis de matriz de poliuretano. Se sintetizaron poliuretanos utilizando como diisocianato uno alifático (HDI) y uno alicíclico (H_{12}MDI) (Figura 7), y como poliol, el aceite de ricino transesterificado (TCO) con TEA y GLY, su composición se relaciona en la Tabla 1. Esto con el fin de evaluar el efecto de la estructura del diisocianato y el poliol en sus propiedades térmicas y mecánicas, y posteriormente utilizar el que presente mayor estabilidad química y mejores propiedades mecánicas como matriz de los materiales compuestos. Los PUs se sintetizaron utilizando una relación $\text{NCO/OH}=1$, la cantidad de poliol y diisocianato se calculó como se muestra en la Ecuación 1.



HDI

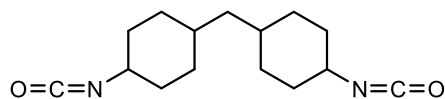

 H₁₂MDI

 Figura 7. Estructura química de los diisocianatos HDI y H₁₂MDI.

Tabla 1. Denominación poliuretanos sintetizados.

Nombre	Poliol	Isocianato
PU-CH	CO	HDI
PU-TH	TEA CO 2:1	HDI
PU-GH	GLY CO 2:1	HDI
PU-TH ₁₂	TEA CO 2:1	H ₁₂ MDI
PU-GH ₁₂	GLY CO 2:1	H ₁₂ MDI

$$n_{OH} = \frac{g \text{ poliol} * \text{índice de hidroxilo} \left(\frac{mgKOH}{g \text{ poliol}} \right)}{1000 * 56,1 \frac{g \text{ KOH}}{mol}}; n_{NCO} = \frac{g \text{ diisocianato} * 2 (\text{funcionalidad})}{masa molar del isocianato \left(\frac{g}{mol} \right)}$$

Ecuación 1. Fórmulas para calcular la cantidad de poliol y diisocianato para determinada relación NCO/OH.

El TCO (0,03 mol) y el DBTDL (0,1%) como catalizador, fueron disueltos en MEK (5 mL), luego el diisocianato (0,03 mol) se añadió gota a gota bajo agitación, durante alrededor de 10 segundos, tiempo requerido para homogeneizar la mezcla de reacción. Esta se vertió en un molde de vidrio, se cerró y se dejó curar a temperatura ambiente durante 24 h. Se obtuvieron películas de alrededor de 2 mm de espesor.

3.2.4. Tratamiento químico de las fibras hiladas de Fique y Yute. Las fibras hiladas se lavaron con agua destilada, se sumergieron en un baño ultrasonido (Elma Ultrasonics, 37 kHz) durante una hora a temperatura ambiente y se secaron a 60 °C para limpiarlas y eliminar los residuos de material vegetal. Las fibras limpias se trataron con una solución acuosa de NaOH al 5% durante 3 horas, se lavaron con agua destilada hasta pH neutro y se secaron a 60°C hasta peso constante. Con el objetivo de aumentar posteriormente la adhesión de la fibra a la matriz de PU, estas se trataron químicamente, para esto se sumergieron las fibras en diferentes soluciones de la siguiente manera: CPTMS (3% en solución acuosa de etanol al 60%, 3 h, 25 °C), ácido acético puro (3 h, 25 °C) y HDI (18% en tolueno, 30 min en 50 °C o 60 minutos a 25 °C). Al final, las fibras sometidas a los diferentes tratamientos se lavaron y secaron como se describió anteriormente. La denominación de las fibras tratadas se encuentra en la Tabla 2.

3.2.5. Síntesis de biomateriales compuestos. Inicialmente, se prepararon biocompuestos mediante la técnica de impregnado manual a partir del PU-TH₁₂ y las fibras tratadas químicamente para establecer cual tipo de tratamiento genera una mayor interacción fibra-polímero, su denominación se encuentra en la Tabla 2. En un vaso de precipitados se mezcló el TCO y el H₁₂MDI (relación NCO/OH=1.1), el DBTDL (0,1%) y el MEK (25%); esta mezcla se agitó durante 20 segundos y se vertió en un molde de acero con divisiones de 250 mm x 15 mm cada una (Figura 8 a), las cuales se dividieron en 50 mm x 15 mm con el fin de obtener las probetas con las dimensiones adecuadas para los ensayos dinámico-mecánicos.

Después, se introdujeron las fibras de fique o yute dispuestas unidireccionalmente en cada división y se impregnaron con la mezcla adicionada anteriormente. Luego, se preparó la misma cantidad de mezcla y se le adicionó inmediatamente a cada división del molde para cubrir las fibras por completo.

Tabla 2. Denominación de fibras naturales tratadas y PU-TH₁₂ con fibras tratadas.

Tratamiento a la Fibra	Fibra de Fique	Fibra de Yute	PU-TH ₁₂	
			Fibra Fique	Fibra Yute
Limpieza	LF	LY	PU-TH ₁₂ +LF	PU-TH ₁₂ +LY
Alcalino (NaOH, 5%)	AF	AY	PU-TH ₁₂ +AF	PU-TH ₁₂ +AY
Acetilación (ácido acético)	AcF	AcY	PU-TH ₁₂ +AcF	PU-TH ₁₂ +AcY
Silano (CPTMS)	SF	SY	PU-TH ₁₂ +SF	PU-TH ₁₂ +SY
Isocianato (HDI)	IF	IY	PU-TH ₁₂ +IF	PU-TH ₁₂ +IY
Isocianato 50°C (HDI)	IF50°C	IY50°C	PU-TH ₁₂ +IF50°C	PU-TH ₁₂ +IY50°C

Considerando las cantidades adicionadas, se estima que la fracción en peso de las fibras en los materiales compuestos es aproximadamente del 10%. A continuación, se colocó la tapa del molde dejando un espacio de 2 mm aproximadamente entre estos y se introdujo en una bolsa sellada herméticamente con salida a una bomba de vacío, como se muestra en la Figura 8 b. El aire del sistema fue succionado y la bomba se mantuvo encendida durante 15 minutos para remover las burbujas formadas al inicio de la reacción. El compuesto se curó a temperatura ambiente durante 24 horas y se desmoldó. Una vez escogido el tipo de tratamiento que genera una mejor interacción fibra-matriz, se siguió el mismo procedimiento usando el molde con las cinco divisiones de 250 mm x 15 mm cada una con el fin de obtener probetas con las dimensiones adecuadas para los ensayos mecánicos.

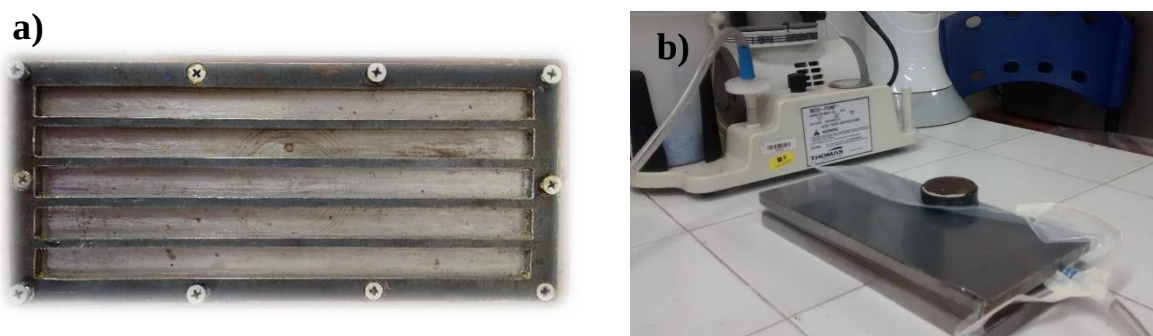


Figura 8. Montaje para elaboración de materiales compuestos a) molde de acero, b) molde conectado a bomba de vacío.

3.2.6. Caracterización estructural, térmica, morfológica y mecánica de materiales. El análisis estructural del TCO, la matriz de PU y las fibras modificadas se realizó mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 en modo reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). La variación del índice de cristalinidad de las fibras de fique y yute fue evaluada por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro D8 Discover, Bruker. El índice de cristalinidad se calculó según el método de Segal usando la Ecuación 2 (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959).

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}}$$

Ecuación 2. Fórmula para calcular índice de cristalinidad en las fibras naturales.

Donde I_{002} es la máxima intensidad del pico 002 (alrededor de $2\theta=22^\circ$) y I_{AM} es la intensidad de la parte amorfa (alrededor de $2\theta=18^\circ$).

La estabilidad y propiedades térmicas se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno, desde 40 a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en un SDT-Q600 (TA Instruments), y mediante análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) desde -90 °C a 200 °C, a 10 °C/min, en un DSC-Q20 (TA Instruments). La morfología de los materiales se evaluó mediante Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FESEM) en un equipo Inspect F50 (FEI Instruments) en modo de electrones secundarios. Los análisis de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se realizaron en un equipo Bruker Dimension Icon PT equipado con una sonda TAP150A, en modo de golpe de fuerza máximo, a una frecuencia de resonancia de 150 kHz y constante de resorte de 5 N.m⁻¹.

¹. Se determinó la absorción de agua de la matriz de PU a las 2, 24 y 48 h después de ASTM D570-98 y el ángulo de contacto según la norma D7490-13.

En cuanto a las propiedades mecánicas, la tenacidad de las fibras hiladas se determinó de acuerdo con la norma ASTM D2256 mediante ensayos de tracción en una máquina universal Zweigle Kg Reutlingen, ubicada en la empresa Tesicol S.A. (Girón, Santander), con carga máxima de 300 KGS a 50 mm/min y una distancia entre mordazas de 10 cm, para esto se ensayaron 10 hilos de 20 cm de longitud. La tenacidad de ruptura se calculó usando la Ecuación 3.

$$B = F/T$$

Ecuación 3. Tenacidad de ruptura.

Donde B es la tenacidad de ruptura en cN por tex, F, la fuerza de ruptura en cN y T la densidad linear en tex (gramos por cada 1000 metros). Además, se determinó el coeficiente de variación de masa (CVm%) de los hilos según la Ecuación 4.

$$CVm\% = \frac{\text{desviación estandar de la variación de masa}}{\text{promedio de la masa}} \times 100$$

Ecuación 4. Coeficiente de variación de masa.

Los ensayos de tracción de la matriz de PU se realizaron según la norma ASTM D638-10 a razón de 0,1 mm/min y 20 mm de distancia entre mordazas usando un DMTA-Q800 (TA Instruments), las dimensiones de las probetas utilizadas fueron 30 mm x 5 mm x 2 mm. Se realizaron ensayos de tracción para los materiales compuestos según la norma ASTM D3039-14, en una máquina de ensayos de materiales avanzados LR5K Plus (Lloyd Instruments), con una celda de carga de 5 kN, a 2 mm/min y 15 cm de distancia entre mordazas, se utilizaron 5 probetas de cada muestra cuyas dimensiones fueron 250 mm x 15 mm x 5 mm. La dureza de

los materiales compuestos se determinó usando un durómetro digital Bareiss HPE II en el método de prueba Shore D, según la norma ASTM D2240, los ensayos se realizaron a 20°C y una humedad relativa de 45%, para cada muestra se hicieron tres medidas en diferentes puntos.

Las propiedades viscoelásticas como módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y el factor de amortiguamiento mecánico ($\tan \delta = E''/E'$), se determinaron mediante análisis dinámico-mecánico (DMA) en modo de oscilación de flexión de acuerdo con la norma ASTM E1640 para la matriz de PU y de acuerdo con la ASTM D7028 para los compuestos. Las pruebas se realizaron en el DMTA-Q800 desde -50 °C a 120 °C a 5 °C/min y 1Hz, 20 mm de distancia entre mordazas, usando 5 probetas de 30 mm x 5 mm x 2mm para la matriz de PU y 5 de 50 mm x 10 mm x 3 mm para los materiales compuestos. La densidad de entrecruzamiento de la matriz de PU se calculó usando la Ecuación 5.

$$E' = v_c RT$$

Ecuación 5. Densidad de entrecruzamiento

Donde E' es el módulo de almacenamiento en la región de comportamiento gomoso (en inglés *Rubbery Plateau*), v_c es densidad de entrecruzamiento, es decir, el número de sitios entrecruzados por unidad de volumen (mol/m^3), R es la constante universal de los gases ($8.3144598 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$) y T la temperatura (K) en la región gomosa (H. Jiang, Su, Mather, & Bunning, 1999).

La efectividad de refuerzo de las fibras está relacionada con el módulo de almacenamiento de los materiales compuestos y puede ser representada con el coeficiente C el cual se calculó usando la Ecuación 6 (Pothen, Oommen, & Thomas, 2003).

$$C = \frac{(E_g/E_r)_{composito}}{(E_g/E_r)_{matriz}}$$

Ecuación 6. Coeficiente C, efectividad de refuerzo de fibras

Donde E_g y E_r son los módulos de almacenamiento en la región vítrea y gomosa, respectivamente.

3.2.7. Ensayos de degradación ambiental de los biocompositos. Para evaluar la estabilidad de las propiedades de los biocompositos bajo exposición a las condiciones ambientales, los materiales compuestos con fibras de fique y yute acetiladas se introdujeron en un equipo de envejecimiento acelerado QUV (Q-Lab). Las pruebas se realizaron de acuerdo con la norma ASTM G154-12a, utilizando una lámpara UVA-320 y exponiendo los materiales a ciclos de 8 h de UV a 60 °C y 4 h de condensación a 50 °C, hasta completar 1000 horas. Se tomaron tres muestras cada 250 horas y se caracterizaron mecánica y térmicamente siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Estructura química del aceite de ricino transesterificado. La transesterificación del aceite de ricino (CO) con TEA y GLY aumentó el índice de hidroxilo como se muestra en la Tabla 3. Se observa que el incremento de la relación molar entre la TEA y el CO permite obtener un material con mayor índice de hidroxilo. La modificación de la estructura del aceite de ricino mediante transesterificación fue confirmada comparando los espectros FT-IR, ^1H -RMN y MS del aceite de ricino con los de los productos obtenidos, estos se muestran en la Figura 9, Figura 10 y Figura 11. Las señales de los espectros IR y ^1H -RMN se encuentran en la Tabla 4 y Tabla 5 con sus respectivas asignaciones, las cuales se realizaron considerando las

reportadas en la literatura (Yousef, Hussain, & Shoeb, 2001), así como las señales de los espectros de TEA y GLY.

Tabla 3. Índices de hidroxilo del aceite de ricino.

Compuesto	Índice de Hidroxilo (mg de KOH/g)
CO	160,00 $\pm$ 2,1
TEA CO 1:1	221,15 $\pm$ 3,7
TEA CO 2:1	298,30 $\pm$ 4,9
GLY CO 2:1	330,35 $\pm$ 3,4

En los espectros infrarrojo del CO modificado, se observó un aumento en la intensidad de la banda correspondiente al OH, alrededor de 3370 cm^{-1} , lo cual indica que hubo un incremento en la cantidad de grupos hidroxilo. Adicionalmente, se observa la aparición de algunas bandas características de los enlaces presentes en la trietanolamina y el glicerol (Ahmed, McLeod, Nézar, & Giuliani, 2010; Kurtaran, Kavlak, & Kırkcıoğlu, 1996).

La asignación de las señales de los espectros ^1H -RMN se realizó considerando las predicciones de espectro de los posibles productos obtenidos usando el software MestReNova. En los espectros ^1H -RMN se evidencia que el CO está compuesto principalmente por el triglicérido del ácido ricinoléico y que la transesterificación produjo la ruptura de este triglicérido. En el espectro ^1H -RMN del producto obtenido de la transesterificación con TEA se observa la desaparición de las señales del CH y CH_2 (denominadas J e I en la Figura 10) provenientes del fragmento que une las moléculas del ácido ricinoléico. Además, se observa la aparición de señales del CH_2 y OH provenientes de la trietanolamina, así como del $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$ correspondiente a la formación del enlace entre la TEA y el ácido ricinoléico (Figura 10).

En el espectro ^1H -RMN del CO modificado con GLY, se observan las señales $\text{CH}_2\text{-OH}$ y CH-OH provenientes del glicerol, así como la señal atribuida a la formación del enlace CH-O-CO- (designado U en la Figura 10). Además, se observa la aparición de señales del CH_2 y OH provenientes de la trietanolamina, así como del $-\text{CH}_2\text{-O-CO}$ correspondiente a la formación del enlace entre la TEA y el ácido ricinoléico (Figura 10).

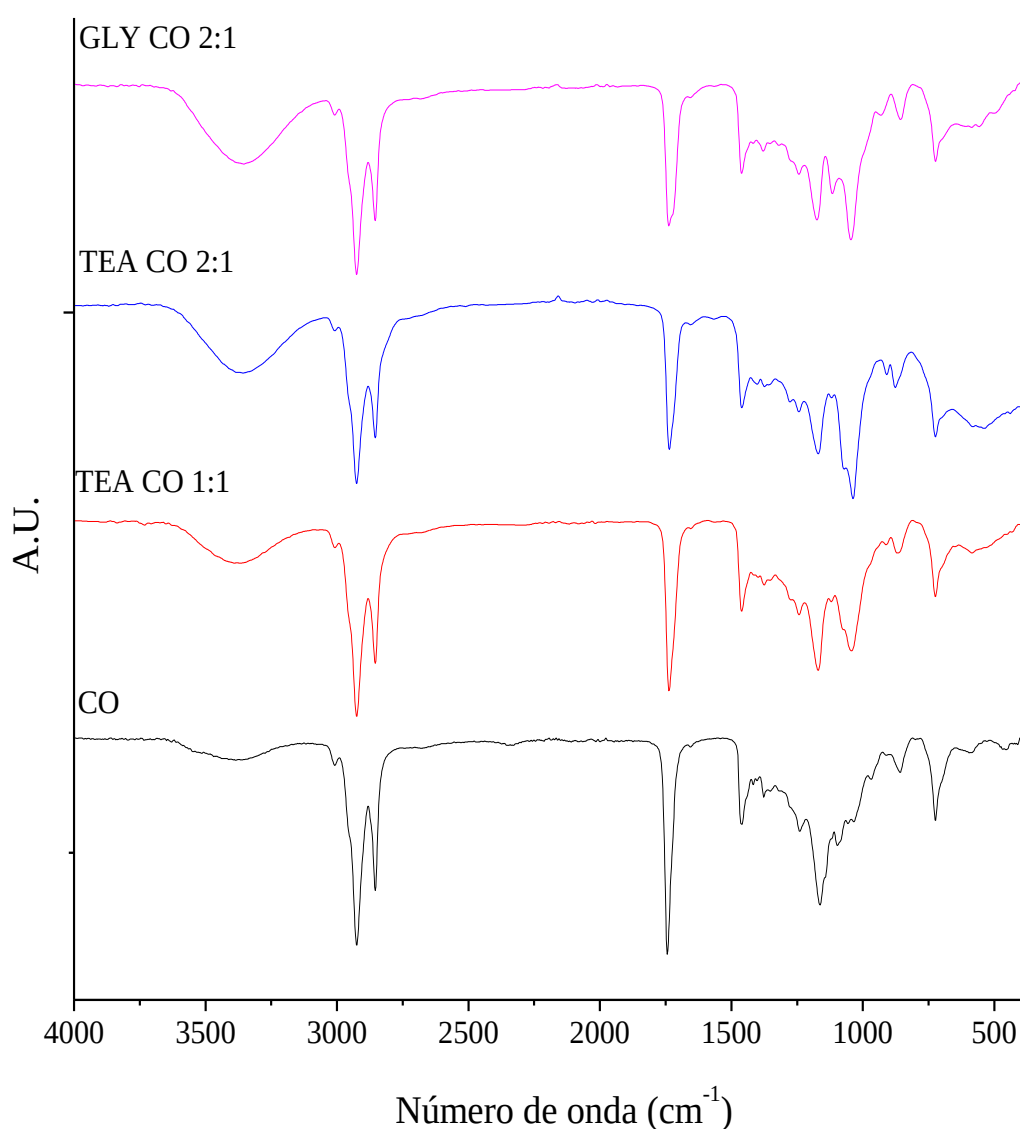


Figura 9. Espectros FT-IR del aceite de ricino antes y después de la transesterificación.

Tabla 4. Asignación de las señales FT-IR de CO (número de onda, cm^{-1}).

Asignación	CO	TEA CO 1:1	TEA CO 2:1	GLY CO 2:1
OH estiramiento	3376	3371	3366	3356
C=C grupo vinilo	3007	3008	3009	3009
CH ₂ , CH ₃ , estiramiento asimétrico	2924	2927	2925	2924
CH ₂ , CH ₃ , estiramiento simétrico	2855	2853	2855	2854
C=O del grupo éster, estiramiento	1744	1736	1735	1736
C=C estiramiento vibración	1655	1653	1653	1654
CH ₂ deformación simétrica grupo éster	1460	1458	1462	1461
C-H deformación flexión	1418	1414	--	1415
C=C vibración	1402	1400	1404	--
C-H deformación de CH ₃	1378	1376	1375	1380
CH ₃ , CH ₂ flexión	1349	1352	1352	1351
CH ₂ balanceo (GLY)	--	--	--	1321
C-H vibración	--	1278	1279	1279
C-O-C estiramiento asimétrico	1241	1243	1245	1244
C-O-C estiramiento simétrico	1164	1171	1171	1174
N-C vibración (TEA), C-O estiramiento	--	1121	1119	1116
C-O estiramiento de CH-OH	1097	--	--	--
C-H, deformación (TEA)	--	1077	1072	--
C-O estiramiento asimétrico éster	1056	--	--	--
C-H deformación grupo éster	1033	--	--	--
N-C vibración (TEA)	--	1042	1037	--
C-O estiramiento (Gly)	--	--	--	1045
=CH grupo vinilo, flexión	968	970	969	--
COH estiramiento (Gly)	--	--	--	931
Característico TEA	--	912	908	--
C-O estiramiento simétrico éster	858	867	878	858
Ester C-O, estiramiento simétrico	724	723	725	724
=CH grupo vinilo, flexión				

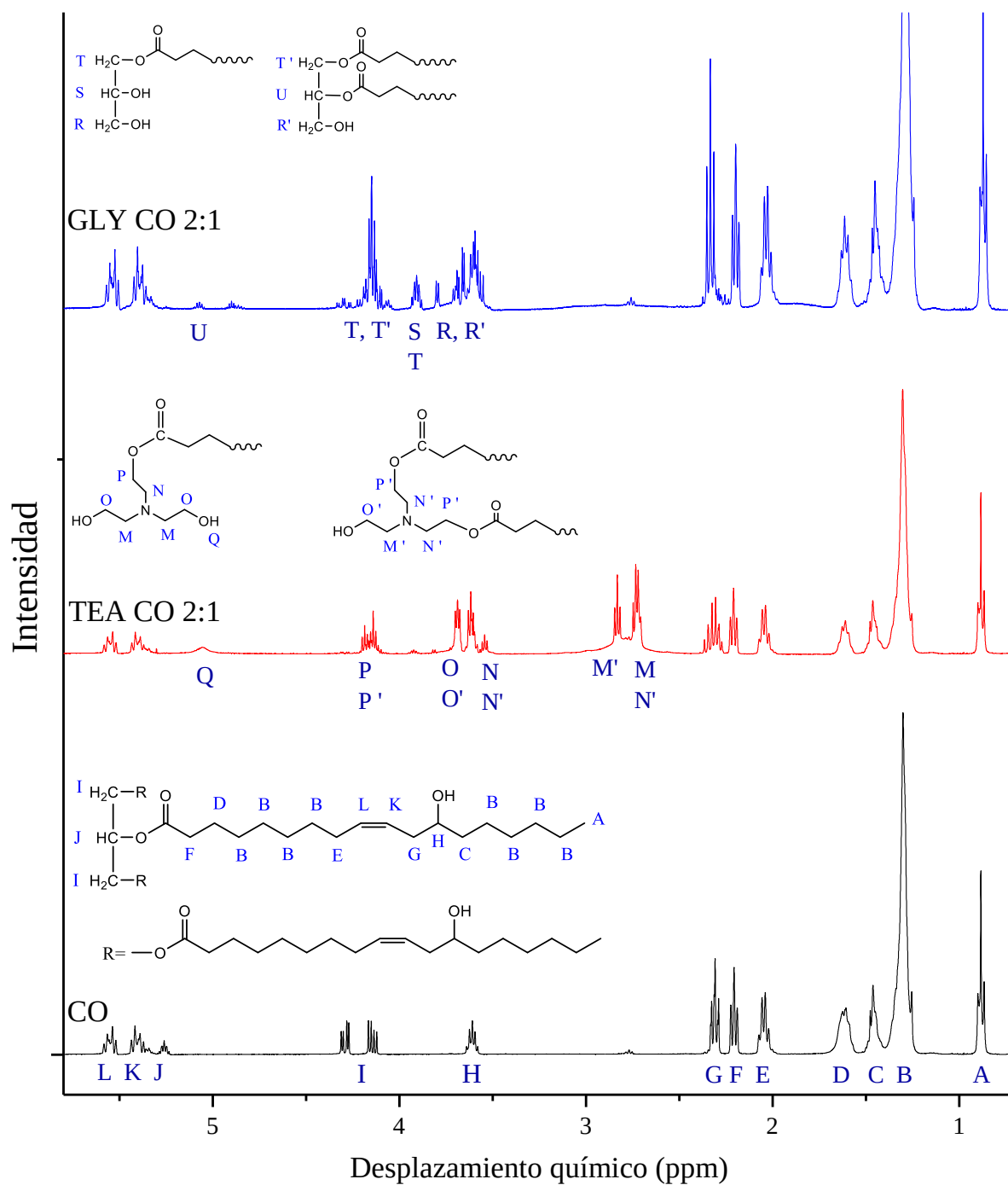


Figura 10. Espectros ^1H -RMN de CO y CO modificado con sus respectivas asignaciones.

Tabla 5. Asignación de las señales ^1H -RMN de CO (400 MHz, CDCl_3).

Asignación	Desplazamiento químico (ppm)		
	CO	TEA CO 2:1	GLY CO 2:1
$\text{CH}_3\text{-CH}_2$	0.88 (9H, t)	0.89 (9H, t)	0.89 (9H, t)
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	1.28 (48H, m)	1.28 (48H, m)	1.29 (48H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	1.46 (8H, m)	1.46 (8H, m)	1.47 (8H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$	1.62 (9H, m)	1.62 (6H, m)	1.61 (7H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	2.05 (6H, q)	2.05 (6H, q)	2.05 (8H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$	2.21 (6H, t)	2.21 (6H, t)	2.23 (6H, t)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	2.31 (6H, td)	2.31 (6H, sxt)	2.33 (7H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-}$	3.61 (3H, qui)	3.62 (6H, qui)	3.64 (7H, m)
$\text{OC-O-CH-(CH}_2\text{-O-CO)}_2$	4.14 (2H, dd)	--	--
$\text{OC-O-CH-(CH}_2\text{-O-CO)}_2$	4.29 (2H, dd)	--	--
$\text{OC-O-CH-(CH}_2\text{-O-CO)}_2$	5.26 (1H, m)	--	--
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	5.40 (3H, m)	5.40 (3H, m)	5.39 (3H, m)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	5.55 (3H, m)	5.55 (3H, m)	5.54 (3H, m)
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^a$		2.73 (10H, q)	
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^{b*}$			
$\text{CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^b$		2.83 (6H, t)	
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^a$		3.55 (2H, q)	
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^{b*}$			
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^a$		3.68 (6H, t)	
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^b$			
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^a$		4.16 (4H, m)	
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}^b$			
$\text{CH}_2\text{-OH}$		5.06 (2H, s)	
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OCO}^c$			3.63 (8H, m) y
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OCO)-CH}_2\text{-OCO}^d$			3.79 (1H, m)
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OCO}^c$			3.93 (2H, m)
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OCO}^c$			
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OCO}^c$			4.17 (6H, m)
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OCO)-CH}_2\text{-OCO}^d$			
$\text{OH-CH}_2\text{-CH(OCO)-CH}_2\text{-OCO}^d$			5.07 (1H, m)

Señales provenientes de: ^a monoglicérido de trietanolamina, ^b diglicérido de trietanolamina, ^c monoglicérido de glicerol y ^d diglicérido de glicerol. *estos protones presentaron dos señales, según la predicción de espectro realizada, por lo cual posiblemente son diastereotopicos.

El análisis por espectrometría de masas confirmó que el aceite transesterificado (TCO) consiste principalmente en una mezcla de mono y diglicéridos. En el espectro del CO se observó principalmente una señal en 956 m/z correspondiente a la triricinoleína+Na y otra de menor intensidad en 273 m/z correspondiente al ácido esteárico+Na-2H₂O. En los espectros de los productos después de la transesterificación se observó una disminución significativa en la señal de la triricinoleína+Na (956 m/z), lo cual indica la ruptura de este triglicérido. En los productos de la transesterificación con TEA, se observan tres señales intensas a 150, 430 y 710 m/z, atribuidas a la trietanolamina, al monoricinoleato de trietanolamina (monoricinoleína+N((CH₂)₂OH)₂) y al diricinoleato de trietanolamina (di-ricinoleína+N((CH₂)₂OH)₂) (Dave & Patel, 2017b; Valero, Pulido, Ramírez, & Cheng, 2008b), respectivamente.

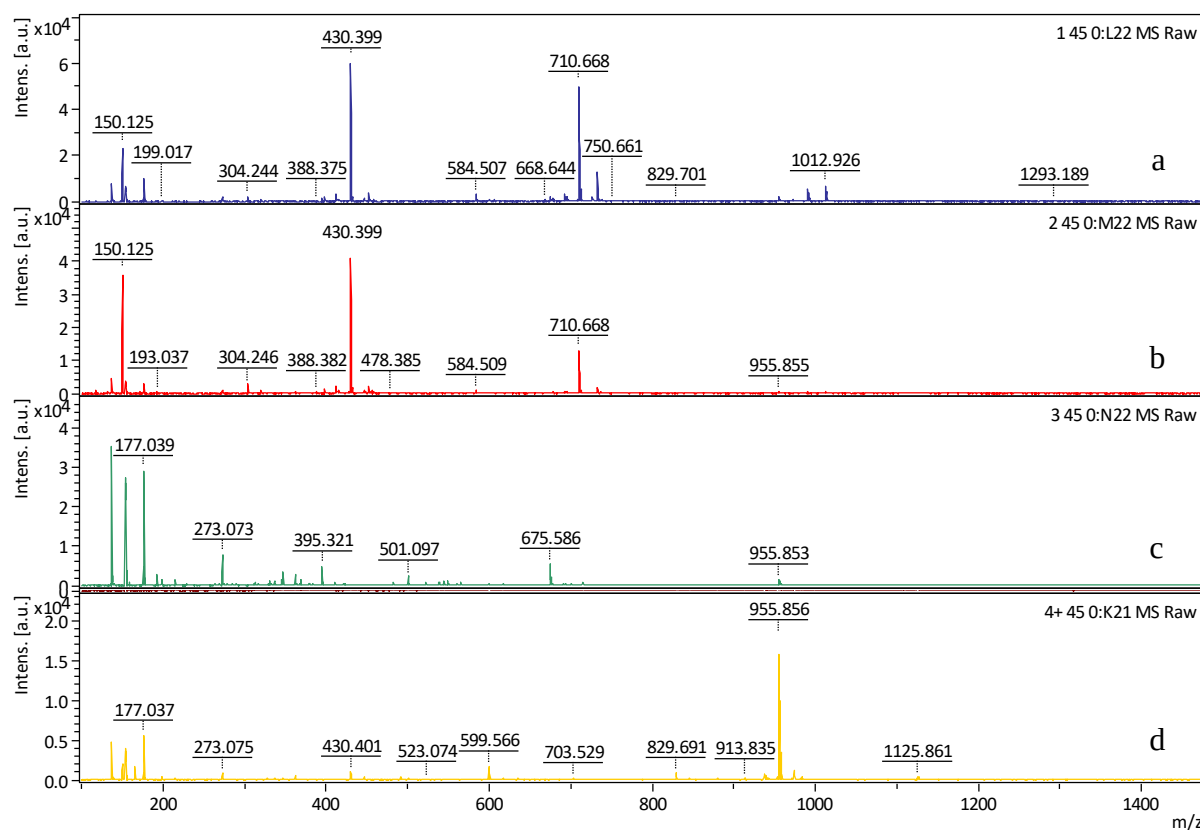


Figura 11. Espectros de masas del aceite de ricino antes y después de la transesterificación. a) TEA CO 1:1, b) TEA CO 2:1, c) GLY CO 2:1, d) CO.

En el espectro de los productos obtenidos con una relación molar 2:1 de TEA CO, la señal atribuida al diricinoleato de trietanolamina presentó una menor intensidad que en el espectro de los productos obtenidos con relación molar 1:1, lo cual indica que una mayor cantidad de TEA favorece la formación de monoglicéridos. En el espectro de los productos obtenidos con GLY, se observan dos señales a 395 y 675 m/z, correspondientes a monoricinoleína+Na y diricinoleína+Na. Las estructuras de los productos obtenidos con sus respectivas masas exactas se muestran en la Figura 12.

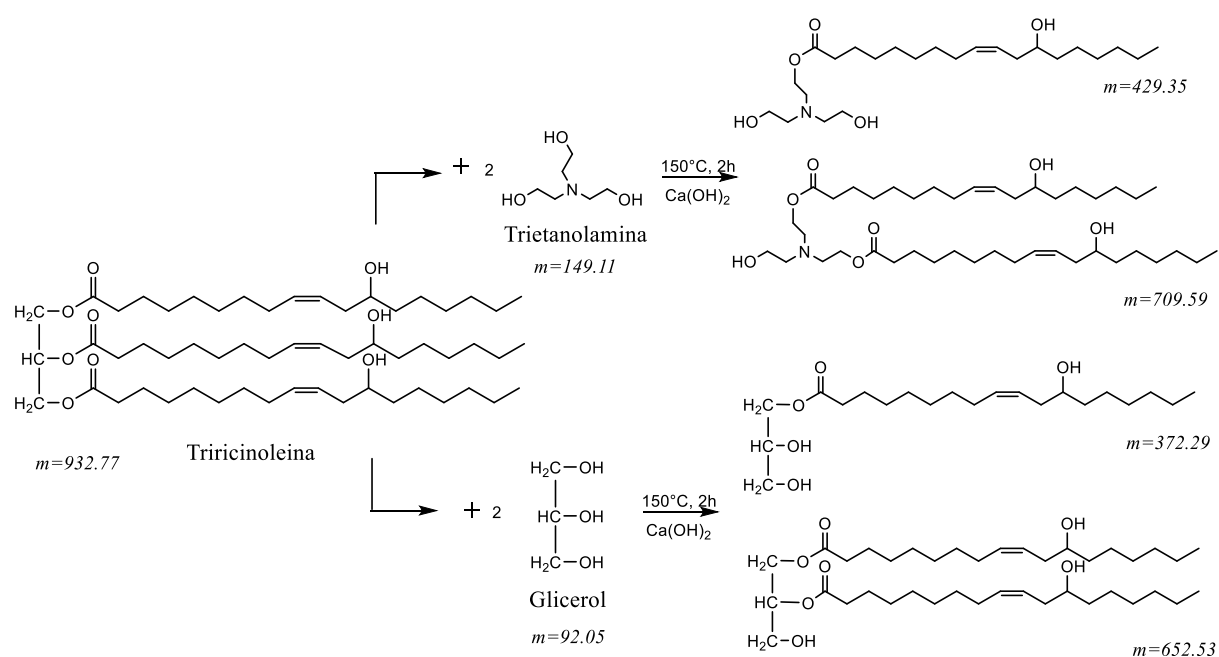


Figura 12. Esquema de reacción de transesterificación y los productos obtenidos (mono- y diglicéridos).

3.3.2. Propiedades térmicas, mecánicas y estructura química de la matriz de PU. El análisis de los espectros infrarrojos obtenidos permitió verificar que no hay NCO libre, debido a la ausencia de la banda alrededor de 2270 cm^{-1} característica de este grupo, así como la formación de enlaces uretano. La Figura 13 muestra los espectros de PUs obtenidos y en la Tabla 6 se encuentran las señales con sus respectivas asignaciones, los diferentes modos de

vibración del grupo uretano se enumeran del I al V (Gurunathan, Mohanty, & Nayak, 2015; Jena, Chattopadhyay, & Raju, 2007).

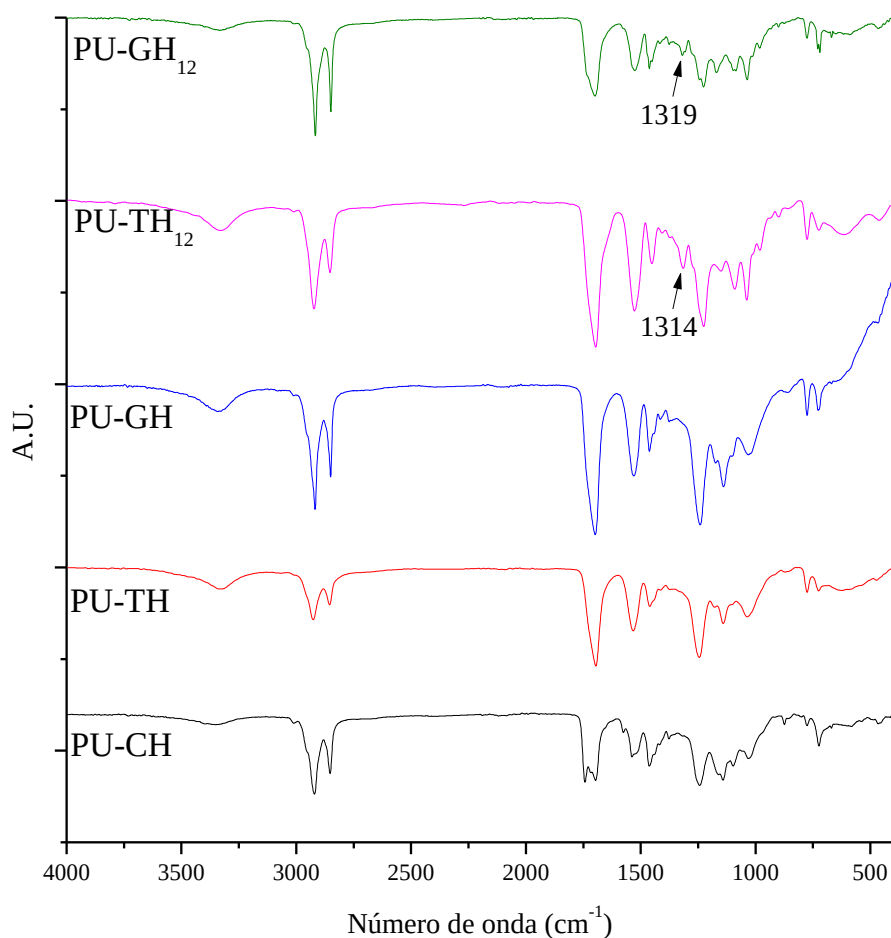


Figura 13. Espectros FT-IR de PUs usando como diisocianato HDI y H₁₂MDI.

La señal correspondiente al N-H se encontró en 3353 cm⁻¹ para el PU-CH, ésta se desplazó hacia menores número de onda en los PUs obtenidos a partir del CO modificado, este corrimiento se atribuye a la formación de puentes de hidrogeno con el C=O del grupo uretano como se muestra en la Figura 14 (Clemitsen, 2015; Jena et al., 2007). Para el PU-CH se observaron dos señales correspondientes al enlace C=O, en 1743 cm⁻¹, atribuida al C=O libre, y en 1697 cm⁻¹, al C=O unido a través de puentes de hidrogeno al grupo N-H (Gurunathan et al., 2015; Panwiriyarat et al., 2013). En los espectros de los demás PUs se observó una banda ancha alrededor de 1697 cm⁻¹, esto confirma que la modificación del CO favorece la formación de puentes de hidrogeno entre las cadenas, lo cual aumenta el entrecruzamiento de estas.

Tabla 6. Asignaciones de señales IR de espectros de PUs.

Asignación	PU-CH	PU-TH	PU-GH	PU-TH ₁₂	PU-GH ₁₂
ν N-H	3353	3329	3335	3326	3332
ν CH ₂ , CH ₃ asim	2920	2928	2917	2923	2915
ν CH ₂ , CH ₃ sim	2850	2856	2850	2852	2848
Amida I ν C=O	1743	--	--	--	--
Amida I ν C=O, H-enlace	1697	1695	1697	1697	1699
δ N-H, ν C-N, ν C-C (Amida II)	1575	--	--	--	--
	1538	1534	1530	1528	1524
	1521	--	--	--	--
δ CH ₂ , CH ₃	1463	1463	1460	1452	1460
C-H deformación flexión	1417	1413	1415	1407	1417
ν C-N	1377	1371	1377	1375	1378
ν N-H alofonato	--	--	--	1314	1319
Amida III, ν C-N, N-H	1243	1244	1240	1226	1226
ν C-O ester	1164	1181	1176	1153	1170
ν C-O uretano	1097	1099	1099	1090	1091
O-C=O uretano/éster	1032	1033	1027	1037	1037
δ C=C-H, ν C-O	874	--	862	899	900
δ N-H deformación fuera del plano (Amida IV)	--	--	774	772	775
Amida V	--	--	--	614	670
				458	464

ν , estiramiento; δ , flexión, asim=asimétrico, sim=simétrico.

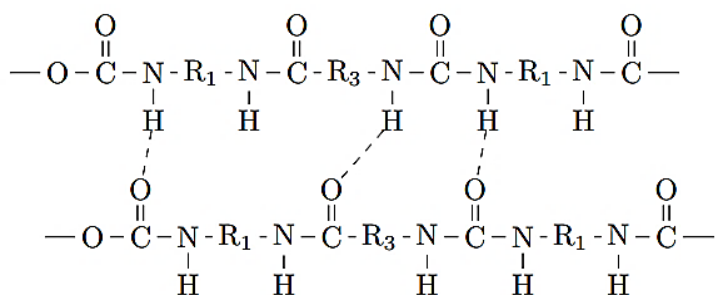


Figura 14. Esquema de puentes de hidrogeno entre cadenas de PU (Clemitson, 2015).

Las señales dentro del modo amida II tienen contribución principalmente de la flexión en el plano del grupo N-H, en el PU-CH se observan señales en 1575 y 1521 cm^{-1} , las cuales no se observan en los demás PUs, y la señal 1538 cm^{-1} se desplaza hacia menor número de onda en estos PUs, esto se debe a la restricción del movimiento de este grupo debido a la presencia de puentes de hidrógeno.

En los PUs obtenidos con H_{12}MDI se observó una nueva señal alrededor de 1314 cm^{-1} la cual es más intensa en el PU- TH_{12} , esta señal es atribuida al grupo alofonato (Panwiriyarat et al., 2013), el cual se forma por la reacción entre un átomo de hidrógeno del grupo uretano y el isocianato (Figura 15a). Esto sumado a la disposición de los grupos hidroxilo en el triol obtenido al modificar el CO con TEA (ver Figura 12) aumenta el grado de entrecruzamiento de las cadenas a través de enlaces covalentes como se muestra en la Figura 15b. En estos PUs también se observaron nuevas señales a frecuencias por debajo de 800 cm^{-1} , dentro de los modos amida IV y V, correspondientes a las vibraciones fuera del plano del grupo N-H, las cuales están fuertemente acopladas a las vibraciones de grupos cercanos (Delpech & Miranda, 2012; Seymour, Estes, & Cooper, 1970).

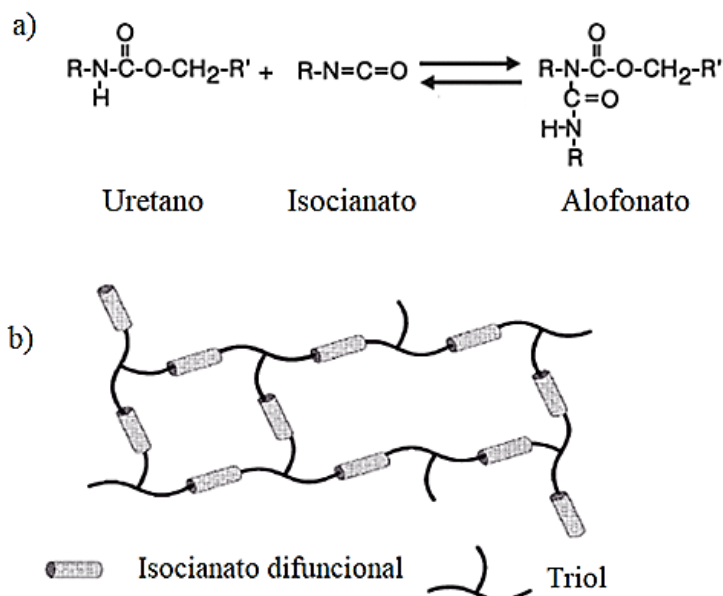


Figura 15. Reacción de formación de PU a) alofonato, b) estructura entrecruzada. (Dow Chemical Company, 2018)

El análisis térmico permitió identificar que todos los PUs obtenidos son estables térmicamente por debajo de 216°C. Los termogramas se encuentran en la Figura 16a y los porcentajes de pérdida de masa durante las etapas de degradación en la Tabla 7, identificadas a través de la curva de la derivada del porcentaje de masa en función de la temperatura (DTG) (Figura 16b). Los PUs obtenidos con el CO modificado presentaron una disminución en la temperatura de inicio de degradación con relación al PU-CH. Esto se debe a que en la primera etapa se da la degradación de los segmentos rígidos mediante la ruptura de los enlaces uretano (Król, 2007), en los PUs con CO modificado se forma más cantidad de este tipo de segmentos gracias al mayor contenido de grupos OH, por lo tanto, hay más sitios por donde se comienza a dar la ruptura de las cadenas. La segunda etapa de descomposición corresponde a la descomposición del poliol (segmentos flexibles), y la última etapa a la desintegración en moléculas más simples como dióxido de carbono y éteres (Król, 2007).

En la Tabla 7, se observa que el porcentaje de masa perdido en la primera etapa aumenta para los PUs con CO modificado, lo cual se relaciona con una mayor cantidad de segmentos rígidos. Sin embargo, para el PU-TH₁₂ no se diferenciaron estas dos etapas, se aprecia un solo pico en la curva DTG entre 250 y 400°C, esto se debe a que al tener mayor cantidad de segmentos rígidos estos se dispersan dentro de los segmentos flexibles y se reduce la separación de la fase rígida y flexible (Sánchez-Adsuar, Pastor-Blas, & Martín-Martínez, 1998).

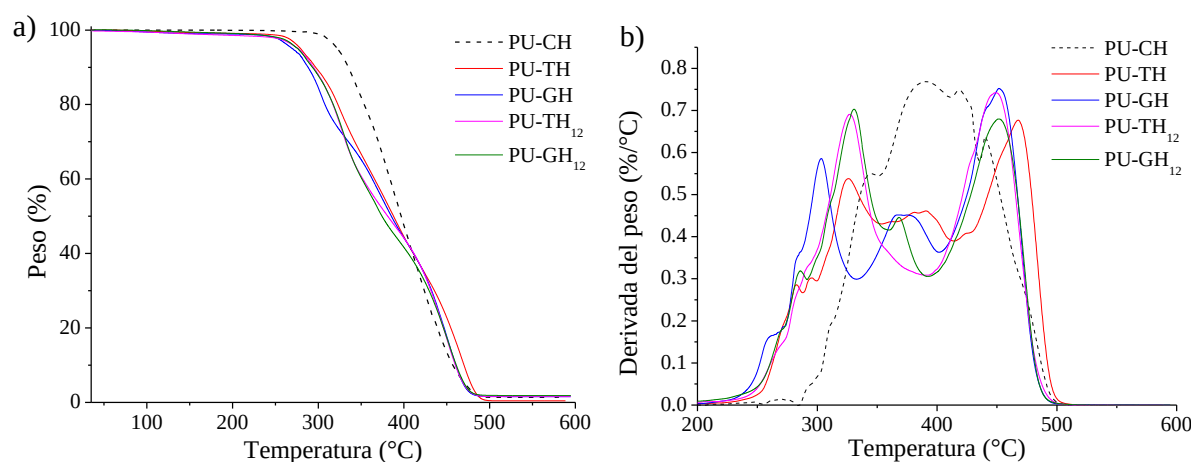


Figura 16. Termogramas de PUs a) TG, b) DTG.

Las curvas DSC de los PUs se encuentran en la Figura 17, no se observan temperaturas de fusión, solo una temperatura de transición vítrea (T_g) para cada PU (Tabla 8), esto indica que la estructura de los PUs obtenidos es amorfa y que hay una buena miscibilidad entre los segmentos rígidos y flexibles (Król, 2007). Para el PU-CH se obtuvo la T_g más negativa (-38.34°C), esta incrementa conforme aumenta el contenido de segmentos rígidos llegando hasta 48.71°C para el PU-TH₁₂. Esto se debe a que a mayor cantidad de segmentos rígidos dispersos en los segmentos flexibles, mayor restricción del movimiento de estos y por tanto mayor T_g (Sánchez-Adsuar et al., 1998).

Tabla 7. Etapas de degradación de PUs.

Muestra	Etapas de degradación	Temperatura		% Pérdida de masa
		Ti	Tf	
PU-CH	1	286	353	19.15
	2	353	435	57.92
	3	435	503	21.1
PU-TH	1	224	354	34.29
	2	354	414	26.27
	3	414	511	38.02
PU-GH	1	224	334	28.32
	2	334	401	26.91
	3	401	500	41.93
PU-TH ₁₂	1	235	391	51.46
	2	391	506	45.35
PU-GH ₁₂	1	216	356	41.05
	2	356	392	13.42
	3	392	501	42.14

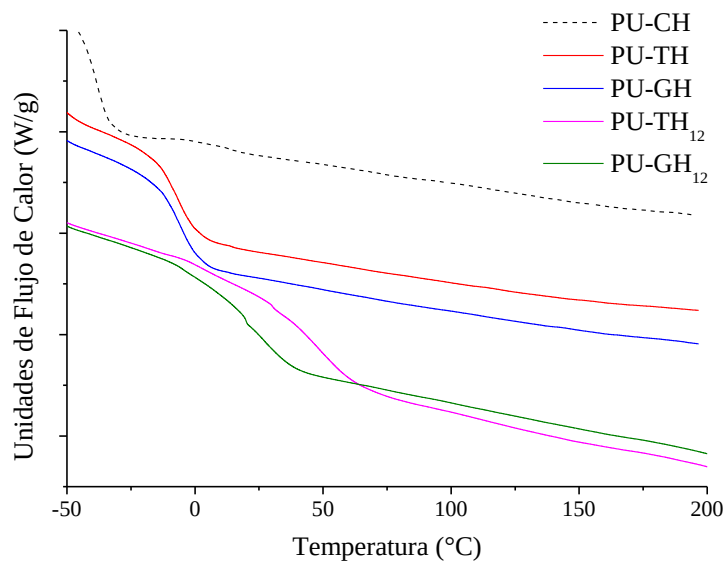


Figura 17. Curvas DSC para PU.

Tabla 8. Temperaturas de transición vítrea.

Nombre	Tg, DSC (°C)
PU-CH	-38.34
PU-TH	-6.56
PU-GH	-5.68
PU-TH ₁₂	48.71
PU-GH ₁₂	19.65

En las imágenes 3D de los mapas del módulo DMT obtenidas por AFM (Figura 18) se pueden identificar los segmentos rígidos (regiones claras) y los segmentos flexibles (regiones oscuras) (Król, 2007). Se observó que en los PUs obtenidos con HDI hay menos segmentos rígidos, los cuales se encuentran dispersos, mientras que los PUs obtenidos con H₁₂MDI muestran una morfología más homogénea con distribución uniforme de los segmentos rígidos. El PU-TH₁₂ presentó mayor cantidad de segmentos rígidos distribuidos en toda la superficie, lo cual confirma la formación de estos a través de puentes de hidrogeno y enlaces alofonato vistos en el análisis infrarrojo. Además, esto corrobora la dispersión de estos segmentos rígidos entre los segmentos flexibles discutida anteriormente en el análisis térmico.

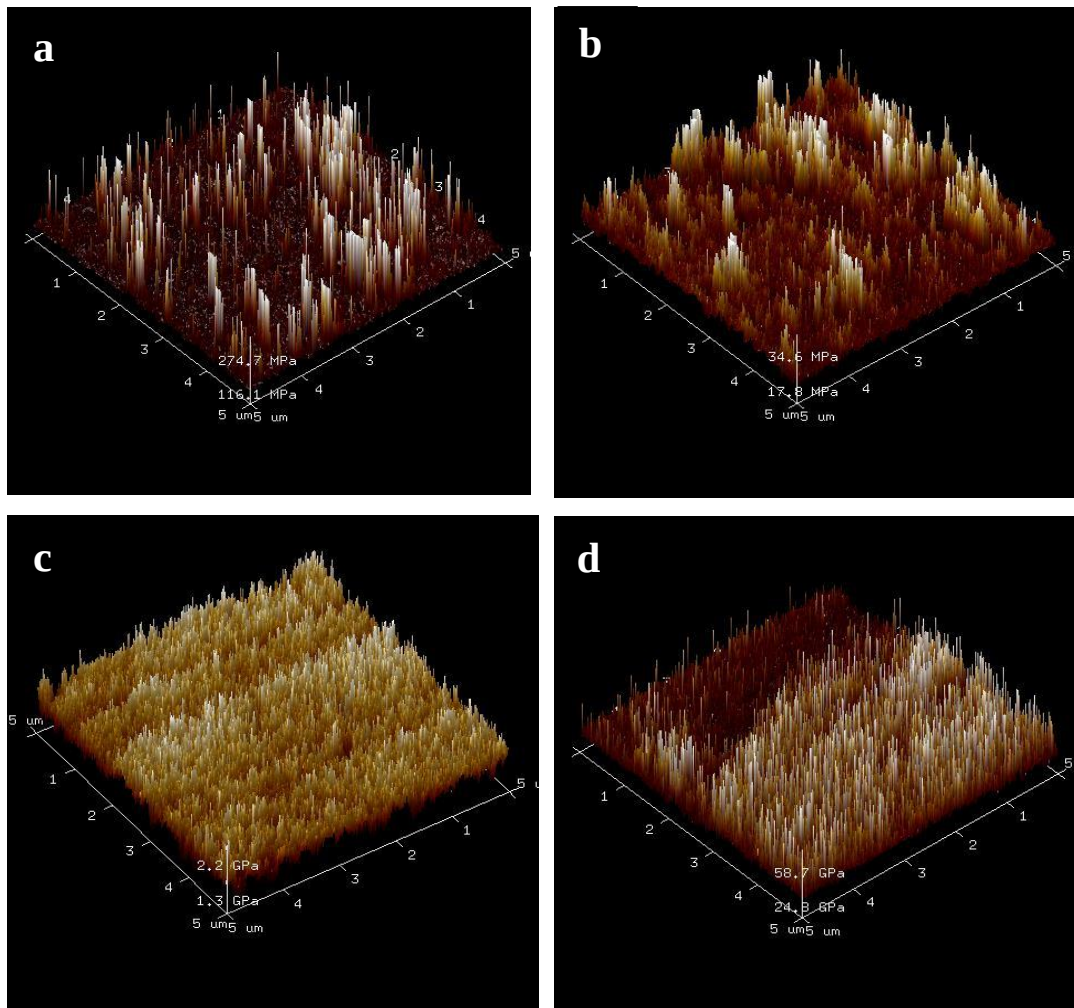


Figura 18. Mapas 3D del módulo DMT obtenido mediante imágenes AFM. a) PU-TH, b) PU-GH, c) PU-TH₁₂, d) PU-GH₁₂.

La morfología de los PUs se analizó mediante las imágenes SEM mostradas en la Figura 19. Los PU obtenidos con HDI presentaron una superficie rugosa, mientras que los sintetizados a partir de H₁₂MDI presentaron una superficie más lisa y homogénea, lo cual está acorde con la mayor interpenetración de la fase rígida en la fase flexible observada en las imágenes de AFM.

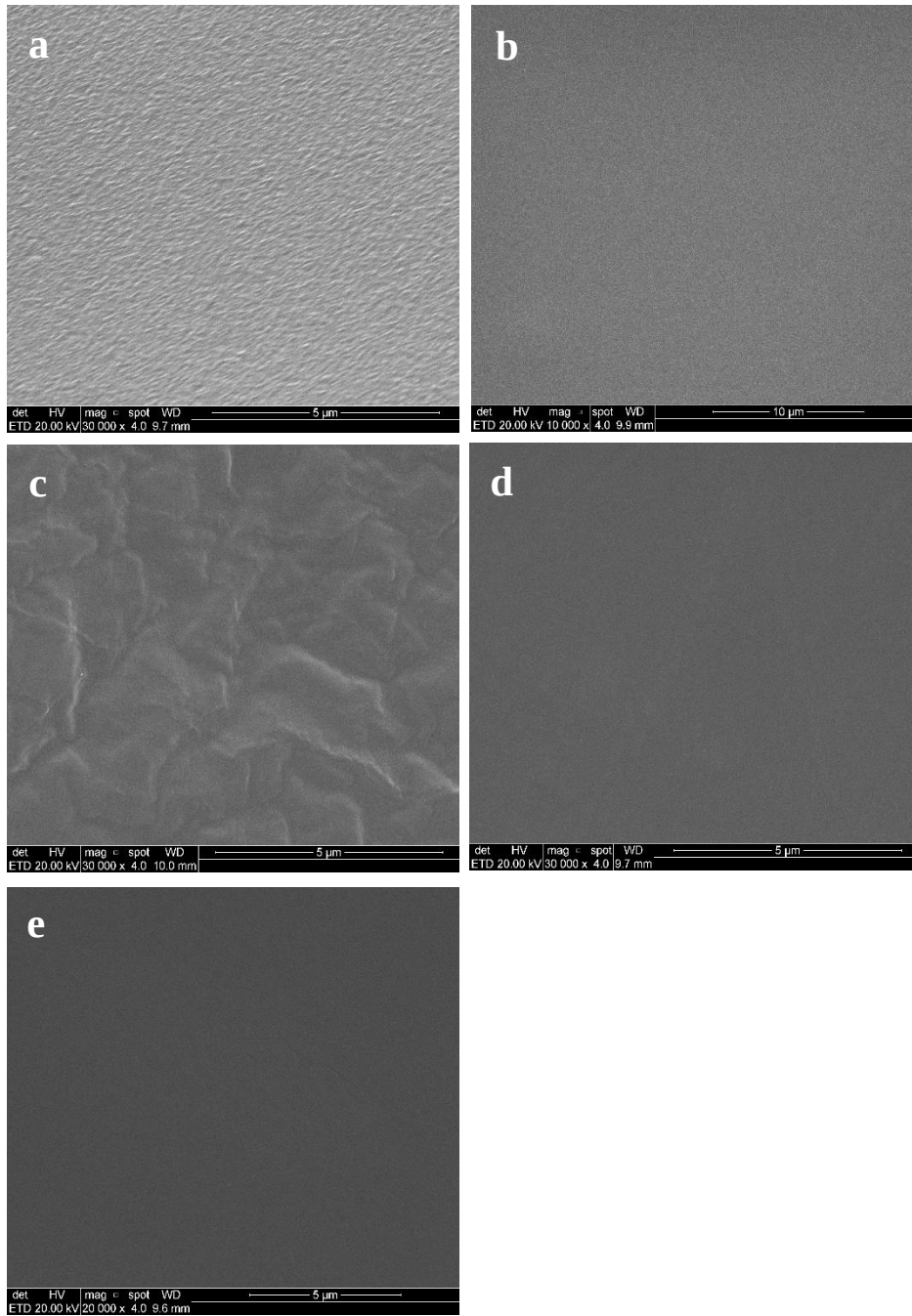


Figura 19. Imágenes SEM de PUs a) PU-CH, b) PU-TH, c) PU-GH, d) PU-TH₁₂ y e) PU-GH₁₂.

Los ensayos dinámico-mecánicos mostraron que tanto la modificación del CO como el tipo de diisocianato influyen en las propiedades viscoelásticas de los PUs. La Figura 20 muestra el cambio del módulo de almacenamiento (E'), del módulo de pérdida (E'') y del factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) de los PU en función de la temperatura; sus respectivos valores así como la densidad de entrecruzamiento se encuentran en la Tabla 9. En la Figura 20 c se pueden

identificar las temperaturas de transición vítrea dinámica (T_g), como las temperaturas donde se producen los valores máximos de $\tan \delta$. Estos valores difieren de los encontrados por DSC (ver Tabla 8) ya que el análisis dinámico mecánico es más sensible y resuelve otras transiciones más localizadas que no son detectadas por DSC (Menard & Menard, 2015).

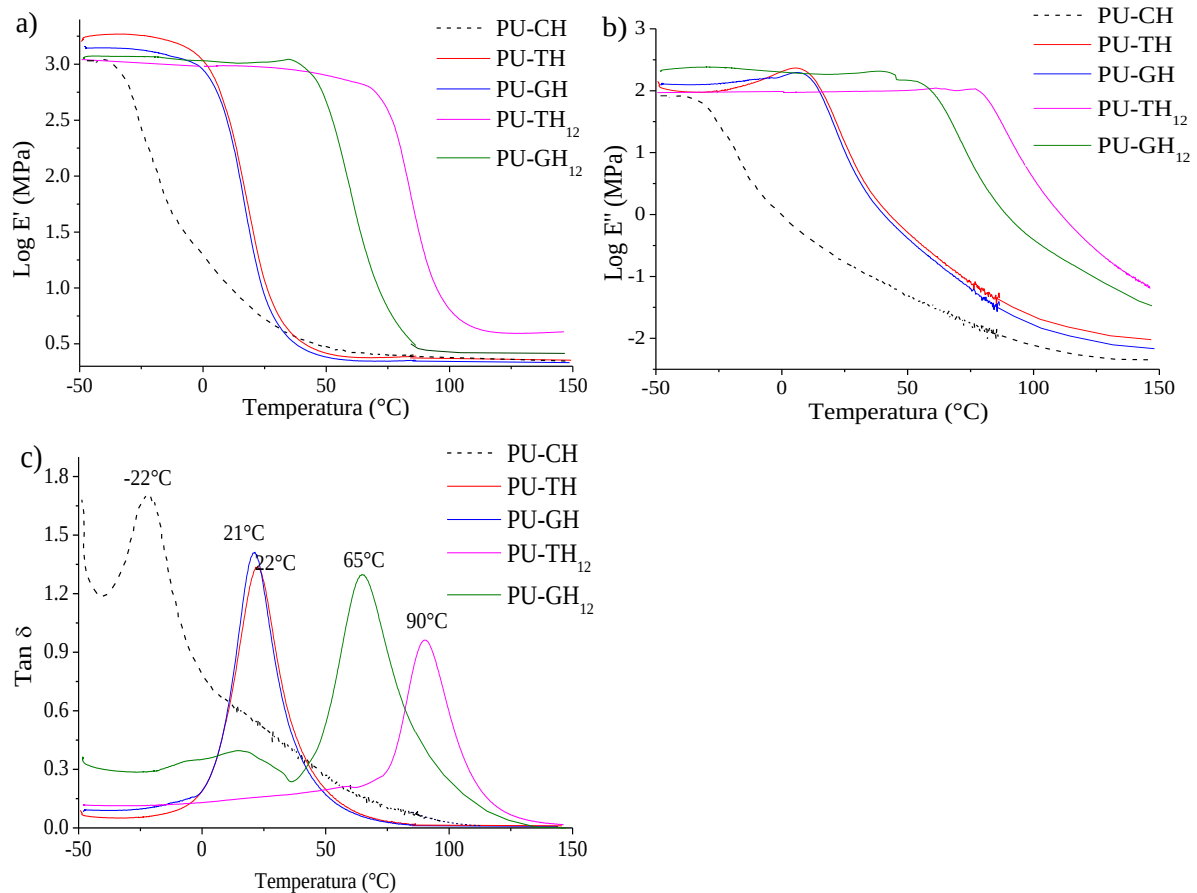


Figura 20. Variación de propiedades viscoelásticas de PUs en función de la temperatura. a) Módulo de almacenamiento E' , b) módulo de pérdida E'' , c) $\tan \delta$.

En la Figura 20a, se observa que para todos los PUs los valores de E' permanecen casi constantes en la región vítrea (antes de T_g) y no se diferencian transiciones γ (flexión o estiramiento de enlaces, movimientos de cadena lateral) y β (asociada con mayor tenacidad) (Menard & Menard, 2015); los valores de E' caen abruptamente alrededor de la T_g y en la región gomosa (en inglés, *Rubbery Plateau*), es decir después de la T_g , se mantienen

constantes. En esta región, a medida que aumenta la temperatura no se observa una disminución de los valores de E' característica de la temperatura de fusión, la cual tampoco se observó en las curvas DSC (ver Figura 17). Lo anterior indica que se obtuvieron PUs termorrígidos, donde las cadenas están altamente reticuladas y no pueden fluir, por lo tanto, no funden (Menard & Menard, 2015).

Tabla 9. Propiedades viscoelásticas y densidad de entrecruzamiento.

Nombre	Tg, DMA (°C)	tan δ	E' (MPa) ^a	ν_c (mol/m ³) ^a
PU-CH	-22	1,70	0.17	52.03
PU-TH	22	1.33	2.41	737.55
PU-GH	21	1.40	2.22	679.40
PU-TH ₁₂	90	0.96	3.95	1208.84
PU-GH ₁₂	65	1.29	3.43	1049.71

^a Valores a temperatura=120°C, temperatura en la cual E' es constante para todos los PUs.

El PU-CH sintetizado a partir del CO sin modificar y HDI presentó la menor Tg (-22°C), ésta aumentó a 21 y 22°C para los PUs producidos a partir de CO transesterificado con GLY (PU-GH) y TEA (PU-TH), respectivamente. Con relación al tipo de diisocianato, los PUs obtenidos usando H₁₂MDI presentaron mayor Tg, siendo la más alta la del obtenido a partir del CO transesterificado con TEA (PU-TH₁₂). La densidad de entrecruzamiento también incrementó en el mismo orden, debido a la formación de puentes de hidrógeno y enlaces tipo alofonato (para los PU con H₁₂MDI), observados en los espectros infrarrojo.

El corrimiento hacia mayores temperaturas de la Tg está directamente relacionado con la densidad de entrecruzamiento, entre mayor sea ésta, mayor restricción de la movilidad, como

se discutió anteriormente, por lo cual es necesario suministrar mayor energía para lograr la transición del estado vítreo al gomoso. Estos resultados confirman que el uso del H₁₂MDI y CO modificado, permitió obtener PUs con mayor cantidad de sitios entrecruzados por unidad de volumen. El PU-TH₁₂ también presentó mayores valores de módulo de almacenamiento y pérdida en la región elástica, lo cual indica que éste tiene una estructura de red más compacta y con mayor rigidez (Saba et al., 2016).

En las curvas $\tan \delta$ de todos los PUs se observan bandas anchas alrededor de la T_g, esto indica que la transición ocurre en un amplio rango de temperatura debido a que las redes son heterogéneas, es decir, unas tienen un ambiente más entrecruzado que otras (Park, Eslick, Ye, Misra, & Spencer, 2011). La intensidad de los picos de las curvas $\tan \delta$ está relacionada con el grado de movilidad de los segmentos de la cadena polimérica. Los valores $\tan \delta$ disminuyeron para los PUs con H₁₂MDI y CO modificado debido a que al tener una mayor densidad de entrecruzamiento se reduce la flexibilidad de las cadenas, esto indica menor disipación de la energía absorbida y un comportamiento menos viscoso y más elástico (Merlini, Soldi, & Barra, 2011; Park et al., 2011). Estos valores de $\tan \delta$ son similares a los obtenidos por Dave y Patel, 2017, para PUs obtenidos a partir de CO modificado con TEA e isoforonadiisocianato, un diisocianato alicíclico (Dave & Patel, 2017a).

Las curvas de tensión-deformación para los PUs se encuentran en la Figura 21a, estas también se muestran en una escala menor de tensión en la Figura 21b para observar mejor el comportamiento de los PUs con menor resistencia. Las propiedades mecánicas de los PUs (módulo de Young, resistencia a tracción y elongación hasta ruptura) obtenidas se encuentran en la Tabla 10. El PU-CH presentó la menor resistencia a tracción, el menor módulo de Young y un elevado porcentaje de elongación, mientras que los PUs obtenidos a partir del CO

modificado con TEA y GLY presentaron un leve incremento en la resistencia y el módulo de Young, y un menor porcentaje de deformación. La estructura del diisocianato también juega un papel importante en las propiedades mecánicas del PU (Panwiriyarat et al., 2013), ya que el PU-TH₁₂ obtenido a partir del H₁₂MDI, presentó un aumento significativo en la resistencia y el módulo de Young. Esto se debe a que a mayor contenido de segmentos rígidos y mayor densidad de entrecruzamiento, como se explicó anteriormente, se limita el movimiento de las cadenas, lo cual genera mayor resistencia y módulo de Young (Król, 2007).

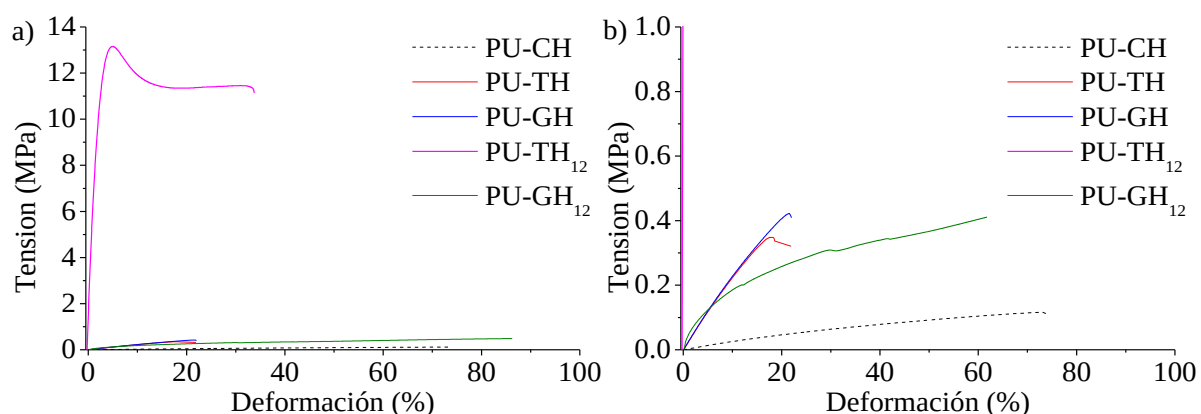


Figura 21. Curvas tensión-deformación de PUs a) escala 0-14 MPa, b) escala 0-1 Mpa.

En la curva de tensión-deformación del PU-TH₁₂ se observa que este material exhibe inicialmente un comportamiento elástico lineal, después de que llega al límite de elasticidad, se observa el estrechamiento de Poisson, continúa elongándose plásticamente y no presenta ruptura (hasta la tensión máxima aplicada de 18 N). Este es un comportamiento característico de polímeros en los que, a temperatura ambiente, tanto la fase rígida como flexible se encuentran por debajo de la T_g , por lo tanto, exhiben propiedades de un polímero vítreo duro. Los demás PUs presentaron curvas características de deformación elástica, la cual se presenta en materiales en los que tanto el segmento rígido como el segmento flexible se encuentran por encima de la T_g (Sonnenschein, 2014). Lo anterior indica que durante la deformación del PU-

TH₁₂ hay ruptura de enlaces, probablemente los de tipo alofonato, por lo que una vez elongado no retorna a su longitud inicial, mientras que, en los demás PUs, ocurre una reconformación de los enlaces y estos regresan a su configuración original cuando la tensión es removida gracias a los enlaces entrecruzados.

Tabla 10. Propiedades mecánicas de los PUs.

Nombre	Módulo Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PU-CH	0.23±0.1	0.12±0.01	73.6±11.8
PU-TH	2.40±0.6	0.32±0.05	21.9±3.3
PU-GH	2.45±0.4	0.41±0.08	22.0±4.0
PU-TH ₁₂	450.5±38.7	13.15±1.5	33.8±5.9
PU-GH ₁₂	2.30±0.6	0.48±0.05	86.2±7.8

El PU-TH₁₂ presentó las mejores propiedades mecánicas, estas y las del PU-CH se compararon con otros PUs obtenidos a partir del CO, modificado y sin modificar, HDI, H₁₂MDI y otros diisocianatos, como se muestra en Tabla 11. La mayoría de estos PUs son elastómeros con elevados porcentajes de elongación, superiores al 100% y baja resistencia a tracción, la cual aumenta con la modificación del CO con dioles, diaminas, aminoalcoholes y la inserción de grupos hidroxilo terminales. Gurunathan, et al. 2015, obtuvieron PUs a partir de CO e IPDI con mejores propiedades mecánicas al incrementar la relación NCO/OH desde 0.5:1 hasta 2:1 (Gurunathan et al., 2015).

Tabla 11. Comparación de las propiedades mecánicas de algunos PUs a base de CO.

Muestra	Poliol ^a	Diisocianato ^b	Módulo Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	% elongación	Tg (°C)	tanδ	Ref.
Castor oil	CO	MDI	0.20	0.55	161	20 ^c	~1.1	(Valero et al., 2008a)
PU	CO	H ₁₂ MDI	2.99	4.57	223	47 ^c	0.85	(Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & Nayak, 2018, 2017)
COPUP (2:1)	CO	IPDI	NR	12.9	198	-59 ^c	~0.25	(Gurunathan et al., 2015)
CO+HDI	CO	HDI	3.59	0.80	31.6	-20 ^c	NR	(Hablott, Zheng, Bouquey, & Avérous, 2008)
PUE	CO+H TPB	HDI	4.28	0.51	242	NR	NR	(Kothandaraman, Venkatarao, & Bagavathikan, 1988)
IPN-1a	CO+T EA	IPDI	NR	NR	NR	104 ^c	0.55	(Dave & Patel, 2017b)
CTA	CO+T EA	Voratec SD 100	1400.00	40	10	60 ^d	NR	(Yakushin et al., 2014)
CPU1	CO+H DA	HDI	46.6	6.2	52	~14 ^c	0.21	(S. Li, Xu, Yang, & Tang, 2017)
								(Díaz & Valero, 2017)
Poliol1	CO+ Pentae ritritol	MDI	0.82	5.43	220	28 ^c	~1.1	(Valero et al., 2008a)
PUBD-23	CO+B DO	HDI	348.10	6.6	2	-52 ^e 49 ^f	NR	(Corcuera et al., 2010)
P-1.5	CO+B DO	H ₁₂ MDI	34.50	11.04	83	48 ^d	NR	(Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & K. Nayak, 2017)
EPDMS 10	CO+G LYE +HTP DMS	H ₁₂ MDI	283.70	15.19	22	74 ^c	0.56	(Mathew et al., 2018; Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & Nayak, 2017)
PU-CH	CO	HDI	0.23	0.12	74	-22 ^c	1.70	Este trabajo
PU-TH ₁₂	CO+T EA	H ₁₂ MDI	450.50	13.15	34	90 ^c	0.96	Este trabajo

NR: No reportado.^a BDO:1,4-butanodiol; GLYE: Glicidol con terminación epoxy; HTPB: polibutadieno terminado en hidroxilo; HDA: hexametaniendiamina; HTPDMS: poli(dimetilsiloxano) terminado en hidroxilo.^b MDI: metilendifenil diisocianato, IPDI: isoforona diisocianato, HDI: hexametildiisocianato; H₁₂MDI: 4,4-diciclohexilmetileno diisocianato. Tg obtenida por ^cDMA, ^dDSC, ^eTg_{DSC} segmento flexible, ^f Tg_{DSC} segmento rígido.

Yakushin, et al. 2014, modificaron el CO con TEA y obtuvieron un polioli con elevado índice de hidroxilo (420-512 mg KOH/g), esto sumado al uso del poliisocianato Voratec SD 100, con funcionalidad 2.7, les permitió obtener un PU con elevado módulo de Young y resistencia a la tracción (Yakushin et al., 2014). Mathew, et al. 2017, sintetizaron PU usando H₁₂MDI y CO sin modificar y modificado con 1,4-butanodiol (Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & K. Nayak, 2017), glicidol y poli(dimetilsiloxano), con terminaciones epoxy e hidroxilo, respectivamente (Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & Nayak, 2017). Los PUs obtenidos a partir del CO modificado con glicidol y poli(dimetilsiloxano) presentaron un aumento significativo en el módulo de Young y la resistencia a tracción en comparación con los PUs obtenidos a partir del CO sin modificar y modificado con 1,4-butanodiol. Valero, et al. 2008, también reportaron mejores propiedades mecánicas para PUs a partir de CO modificado con pentaeritritol en relación al no modificado (Valero et al., 2008a). Las propiedades mecánicas del material PU-TH₁₂ sintetizado en esta investigación se encuentran dentro del rango de valores obtenidos para PUs basados en el CO modificado, presentando un elevado módulo de Young y resistencia a tracción, superior a la mayoría de PUs a base de CO reportados, y la mayor temperatura de transición vítrea.

Con el fin de evaluar la hidrofiliidad de los PUs se determinó la proporción de agua absorbida y se realizaron medidas de ángulo de contacto, los resultados se muestran en la Figura 22 y Figura 23, respectivamente. Los valores del ángulo de contacto se encuentran en la Tabla 12. Los PUs con mayor densidad de entrecruzamiento presentaron menor porcentaje

de absorción de agua, como era de esperarse, ya que al tener una estructura más compacta se restringe el ingreso de las moléculas de agua. Además, se ha reportado que los PUs sintetizados a partir del H₁₂MDI presentan alta estabilidad a la luz y resistencia a la hidrólisis (Saralegi et al., 2013). Estos valores de absorción de agua son similares a los reportados por Mathew et al. 2017 para PUs obtenidos a partir de H₁₂MDI y CO modificado con 1,4-butanodiol (Mathew, Kurmvanshi, Mohanty, & K. Nayak, 2017).

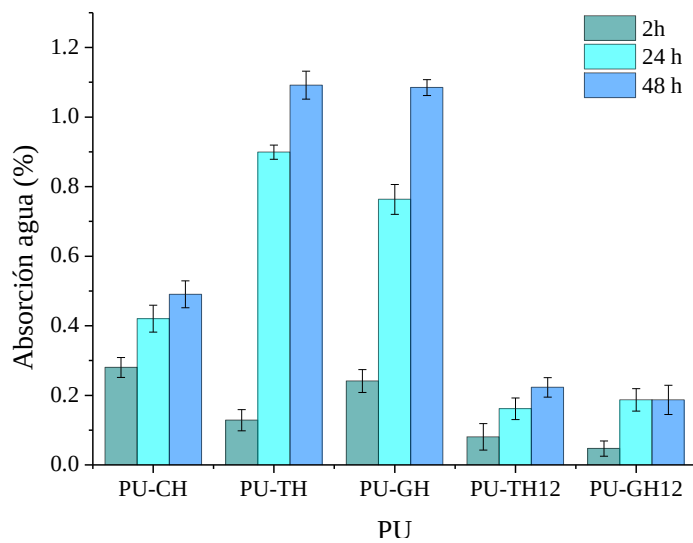


Figura 22. Absorción de agua de PUs.

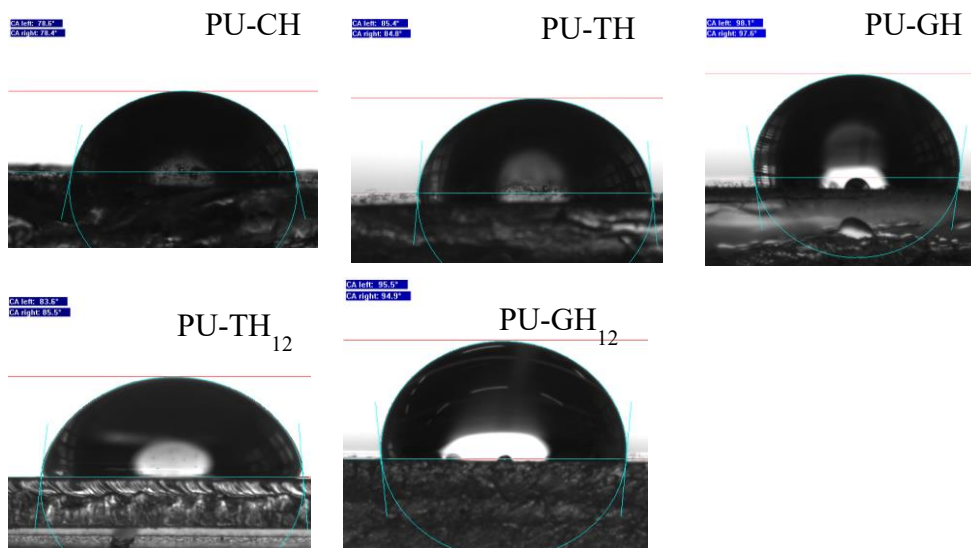


Figura 23. Imágenes de ángulo de contacto de PUs

Los resultados de ángulo de contacto muestran que éste incrementó de 82° , para el PU obtenido con el CO sin modificar, a valores superiores de 90° para los PUs con el CO modificado, lo cual indica que su superficie pasó de hidrofílica ($\theta < 90^\circ$) a hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$). Sin embargo, el PU-TH₁₂ presentó un ángulo cercano a los 90° (85 ± 4.08), debido a que, aunque su densidad de entrecruzamiento es mayor, este polímero tiene la mayor cantidad de segmentos rígidos distribuidos en su superficie, como se observó en las imágenes AFM, los cuales tienen el grupo polar C=O, por lo tanto, hay mayor cantidad de sitios de interacción con las moléculas de agua.

Tabla 12. Ángulos de contacto de PUs

Nombre	Ángulo de contacto ($^\circ$)
PU-CH	82 ± 3.56
PU-TH	95 ± 7.12
PU-GH	95 ± 3.09
PU-TH ₁₂	85 ± 4.08
PU-GH ₁₂	97 ± 1.25

3.3.3. Caracterización estructural, térmica y resistencia a tracción de hilos de fique y yute. Los tratamientos químicos realizados a fibras naturales en general remueven material no celulósico y producen modificaciones superficiales en la estructura química de la celulosa como se muestra en la Figura 24 (Bandera et al., 2014; X. Li, Tabil, & Panigrahi, 2007a; Sheltami, Kargarzadeh, & Abdullah, 2015). El monitoreo por espectroscopía FT-IR tanto de las fibras hiladas de fique y yute de partida como de las mismas después de cada tratamiento químico permitió evidenciar los cambios estructurales que se ocasionaron sobre la superficie, los espectros se encuentran en la Figura 25 y Figura 26, respectivamente. En términos

generales los espectros son muy similares entre sí, las señales en común con su respectiva asignación (Fan, Dai, & Huang, 2012; Gañán & Mondragon, 2002; Y. Liu & Kim, 2017; Wang, Liu, Luo, Wen, & Cen, 2007) se encuentran en la Tabla 13; las diferencias detectadas en los espectros se discuten en los siguientes párrafos.

En los espectros de las fibras de fique (LF) y yute (LY) de partida se observan señales características de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Centrada en 3300 cm^{-1} se observa una banda ancha correspondiente a los enlaces -OH en la cual se identifican dos picos alrededor de 3334 y 3277 cm^{-1} , estos son atribuidos a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, respectivamente (Fan et al., 2012).

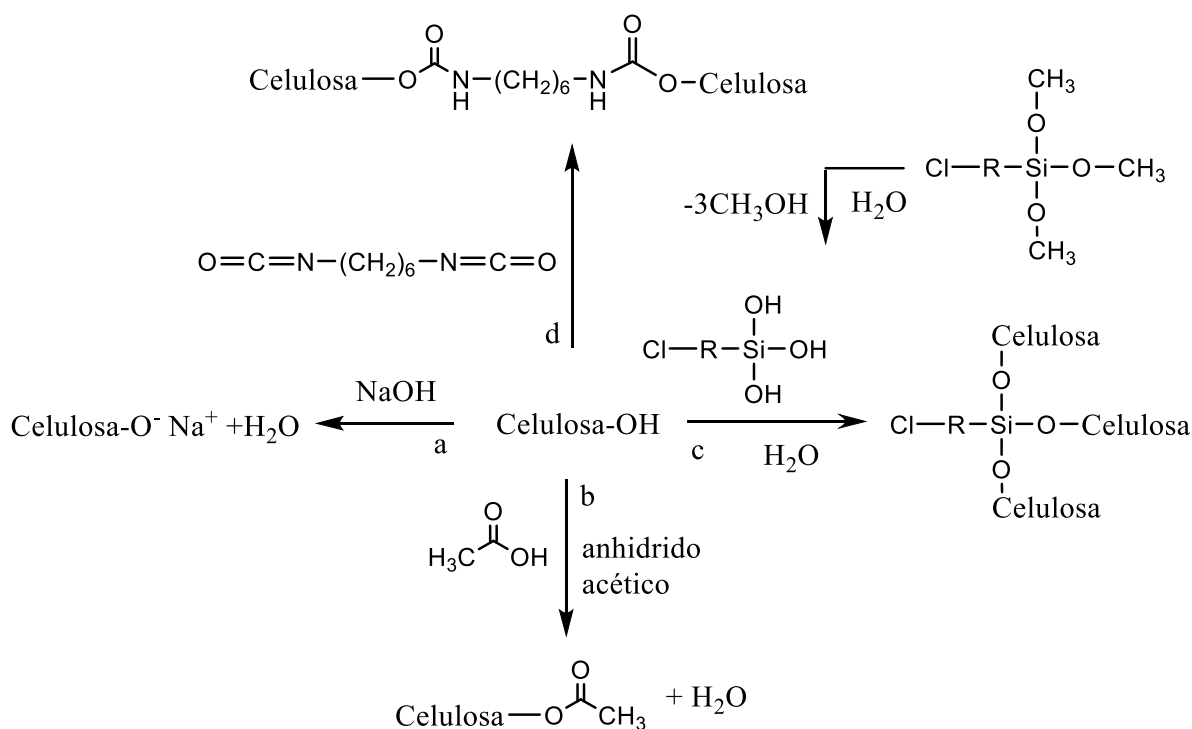


Figura 24. Reacciones de modificación de celulosa. a) mercerización, b) acetilación, c) silanización, d) modificación con diisocianato.

En general, en el espectro de todas las fibras tratadas se observan las señales de la celulosa mejor definidas en comparación con el espectro de las fibras de partida, lo cual indica que estos

tratamientos dejaron la celulosa más expuesta. En los espectros de AF y AY el cambio más evidente es la desaparición de la señal en 1730 cm^{-1} y la disminución en la intensidad de la señal alrededor de 1240 cm^{-1} , características de los tipos de enlace C=O y C-O asociados principalmente a la hemicelulosa y lignina, lo cual evidencia su remoción. En estos espectros también se observa una mayor definición y un incremento en la intensidad de la banda alrededor de 1425 cm^{-1} , conocida como “banda de cristalinidad”, lo cual refleja un aumento en el grado de cristalinidad (Dourado, Gama, Chibowski, & Mota, 2011). Así mismo, se observa con mayor intensidad la banda en 900 cm^{-1} asociada a la celulosa tipo II, la cual corresponde a la primera forma de transformación cristalina debida al tratamiento químico (Gañán & Mondragon, 2002). La señal en 900 cm^{-1} presenta mayor intensidad en las fibras de fique silanizadas y acetiladas y en las fibras de yute acetiladas.

En los espectros de AcF y AcY se observa la aparición de una señal en 1731 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O y una señal de baja intensidad en 1240 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace C-O, lo cual indica la transformación de algunos grupos hidroxilo a grupos tipo éster con la adición del ácido acético. En el espectro de SF se observan dos señales de baja intensidad en 857 y 421 cm^{-1} correspondientes al balanceo del CH_2 enlazado a Si y la deformación asimétrica del grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$, mientras que en el espectro del SY se observa una señal definida en 697 cm^{-1} atribuida al balanceo $\text{R-CH}_2\text{-Si}$ y la señal del grupo $\text{Si}(\text{OR})_3$ se observa como una banda ancha alrededor de 421 cm^{-1} . Los espectros de las fibras tratadas con hexametileno diisocianato a temperatura ambiente y a 50°C presentaron gran similitud en el número de onda de las señales y su intensidad. En estos se observan dos señales intensas en 1617 y 1581 cm^{-1} características de las vibraciones del grupo amida II, lo cual confirma la formación de enlaces uretano.

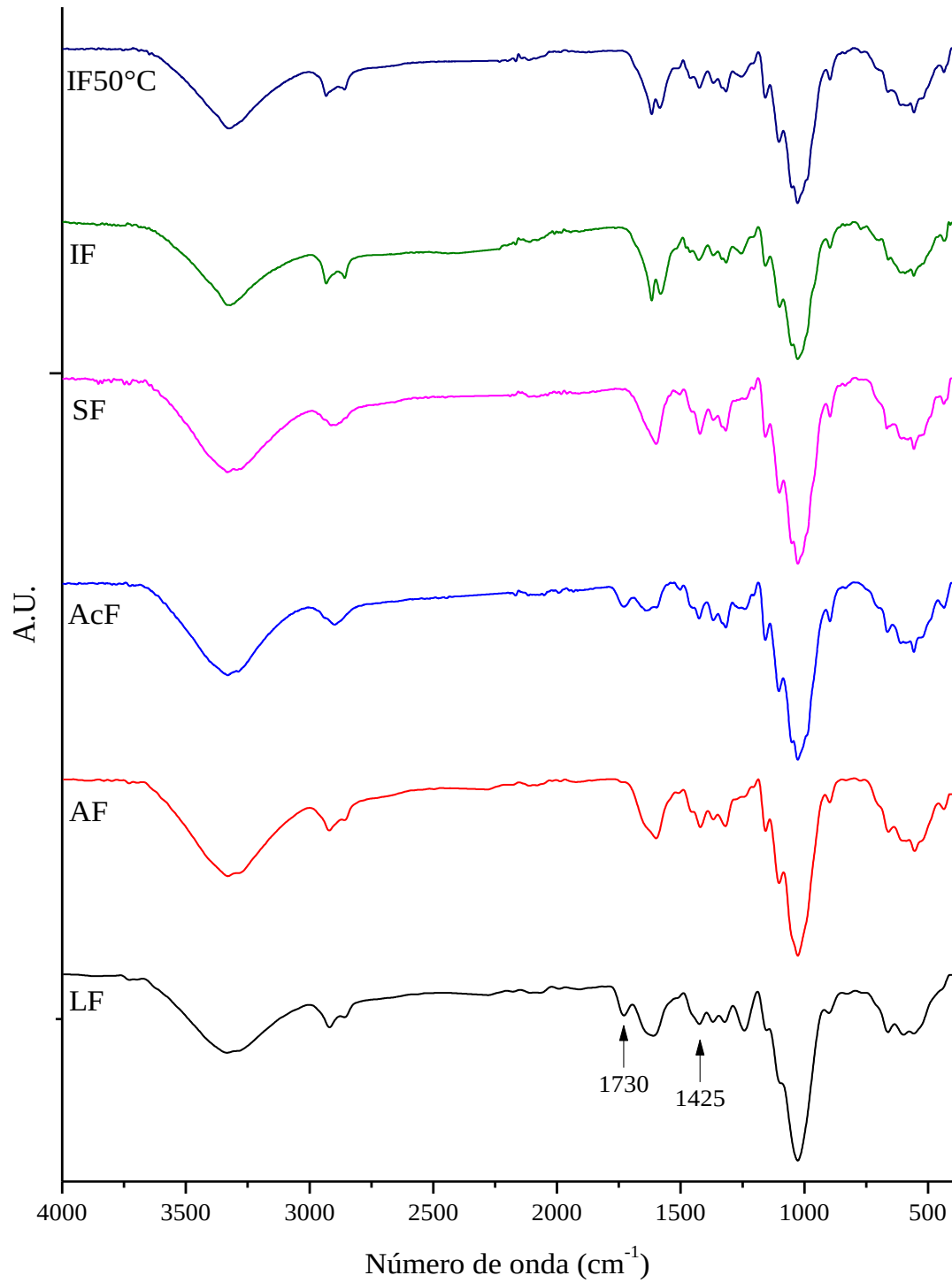


Figura 25. Espectros FT-IR de fibras de fique. LF: fibras limpias, AF: fibras con tratamiento alcalino, AcF: fibras acetiladas, SF: fibras silanizadas, IF: fibras tratadas con isocianato.

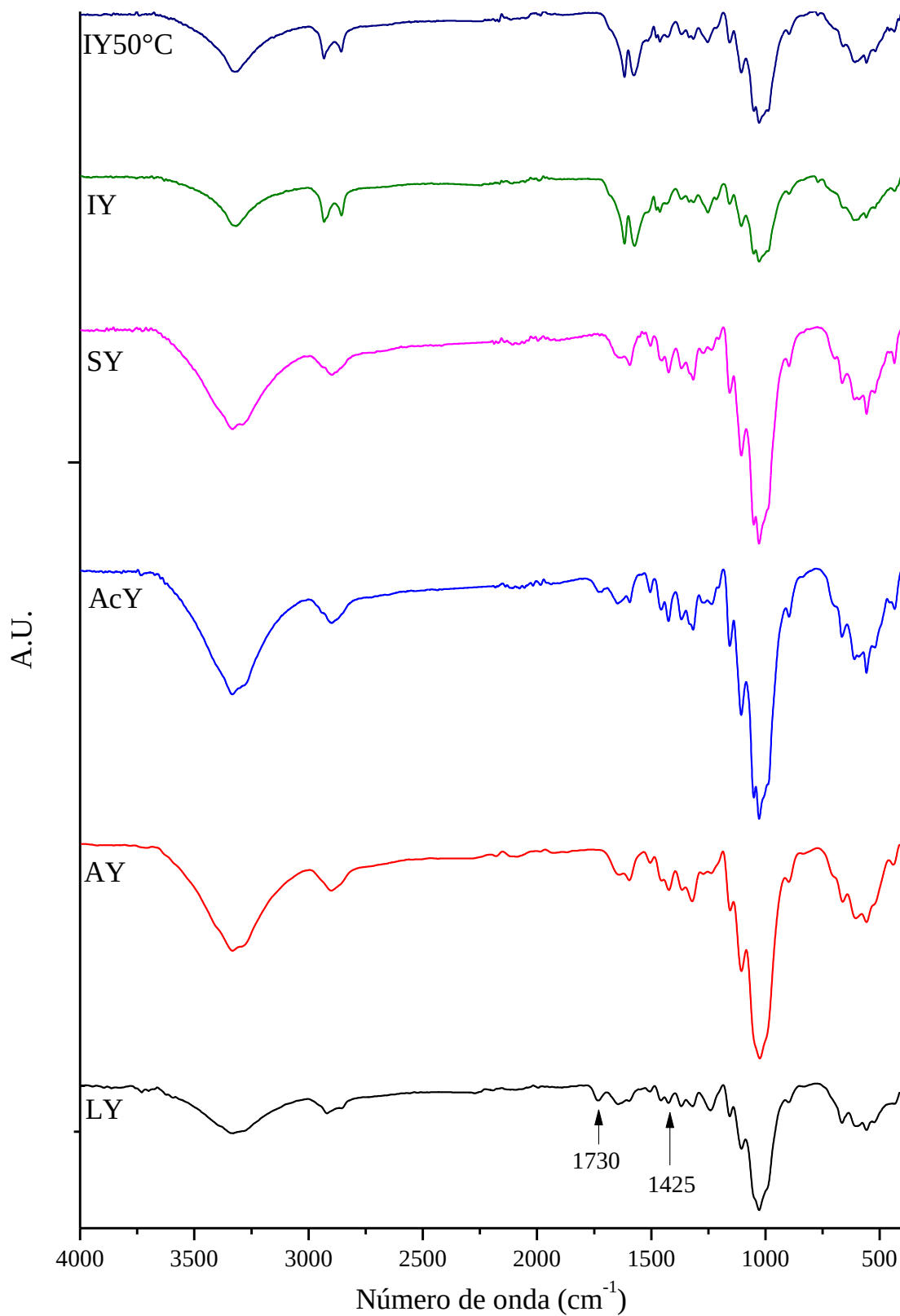


Figura 26. Espectros FT-IR de fibras de yute. LY: fibras limpias, AY: fibras con tratamiento alcalino, AcY: fibras acetiladas, SY: fibras silanizadas, IY: fibras tratadas con isocianato.

Tabla 13. Señales de los espectros FT-IR de las fibras de fique y yute (número de onda, cm⁻¹).

Asignación	L	A	Ac	S	I	I 50°C
-OH	3334 3277	3330 3281	3331 3284	3332 3277	3328	3326
ν CH ₃ , CH ₂ asim	2919	2920	2939	2911	2932	2933
ν CH ₃ , CH ₂ sim	2857	2851	2897	2850	2858	2859
C=O, lignina y hemicelulosa	1730	--	--	--	--	--
C=O	--	--	1731	--	--	--
δ _d N-H, ν C-N, ν C-C (Amida II)	--	--	--	--	1617 1581	1617 1583
C=C, aromático de lignina	1610	1599	1595	1600	--	--
Aromático de lignina	1058	--	--	1505	--	--
CH ₂ δ _d celulosa	--	1457	1460	1458	1462	1462
HCH, δ asim celulosa	1424	1420	1425	1422	1427	1425
CH, δ en el plano	1373	1370	1370	1369	1368	1368
O-H δ _d	--	--	--	1334	1334	1334
CH ₂ rocking en C6 y ν del anillo	1322	1319	1317	1318	1318	1317
C-O, C-N	--	--	--	--	1254	1253
ν C-C más C-O más C=O	1242	1241	1235	1235	--	--
ν C-O-C sim, OH δ _d en el plano	--	1202	1204	1202	1205	1205
ν C-O-C asim	1156	1156	1157	1159	1157	1158
C-O-C, anillo de piranosa en polisacáridos	1103	1102	1102	1101	1100	1102
C-C, C-OH, C-H vibraciones del anillo y grupos laterales	--	--	1051	1053	1053	1051
	1026	1026	1026	1026	1028	1030
	--	--	987	986	988	987
COC, CCO, CCH δ _d y ν (Celulosa)	902	898	897	895	897	897
Si-CH ₂ balanceo CH ₂	--	--	--	857	--	--
CH ₂ δ _d Celulosa	--	--	--	836	836	836
ν C-C	--	--	--	--	772	771
δ C-OH fuera del plano	663	660	665	667, 652	662	664
C-OH flexión fuera del plano	600	598	589	583	591	588
C-N-C	--	435	435	435	435	435
Si(OR) ₃ deformación asimétrica	--	--	--	421	--	--

 ν, estiramiento; δ, flexión, δ_d, deformación, asim=asimétrico, sim=simétrico.

El análisis de los difractogramas mostrados en la Figura 27 permitió confirmar la presencia de celulosa cristalina en las fibras de fique y yute y determinar la variación del índice de cristalinidad después de los tratamientos químicos, los valores de estos índices se muestran en la Tabla 14. El índice de cristalinidad (IC) de las fibras de yute de partida es mayor que el de las fibras de fique de partida, éste índice aumentó para ambos tipos de fibras con el tratamiento alcalino, lo cual indica remoción de regiones amorfas de la celulosa así como de hemicelulosa y lignina las cuales son completamente amorfas (Abdul Rahman, Chieng, Ibrahim, & Abdul Rahman, 2017). Los demás tratamientos no produjeron una variación significativa del IC, lo cual indica que estos no remueven regiones amorfas considerablemente ni generan rearrreglos entre las cadenas de celulosa, capaces de modificar su orientación y empaquetamiento cristalino.

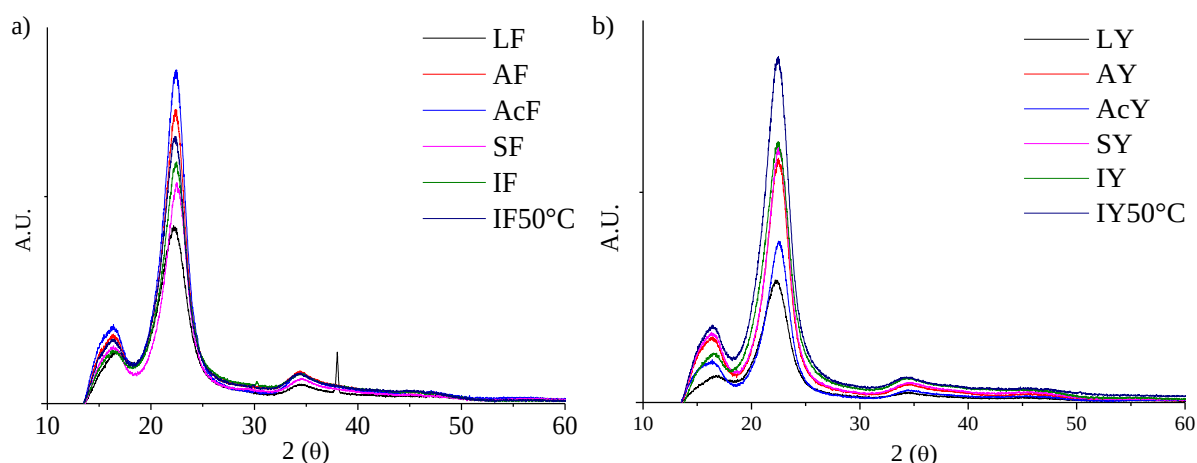


Figura 27. Difractogramas de fibras naturales antes y después de los tratamientos químicos. a) fique, b) yute.

Tabla 14. Índice de cristalinidad de las fibras de fique y yute antes y después de los tratamientos químicos.

Fibra de Fique	Índice de Cristalinidad (%)	Fibra de Yute	Índice de Cristalinidad (%)
LF	76.63	LY	83.18
AF	85.95	AY	88.83
AcF	85.74	AcY	89.41
SF	84.93	SY	88.38
IF	84.76	IY	87.62
IF 50°C	83.30	IY50°C	87.42

La estabilidad térmica de las fibras hiladas se evaluó mediante análisis termogravimétrico, los termogramas se encuentran en la Figura 28, y los porcentajes de pérdida de masa y residuo de carbono en la Tabla 15 y Tabla 16. En la fibras de fique y yute de partida, la pérdida de masa inicial se atribuye a la desorción de moléculas de agua, la primera etapa a la descomposición de material no celulósico, la segunda a la descomposición de la celulosa y la tercera al proceso de carbonización (Benítez-Guerrero, López-Beceiro, Sánchez-Jiménez, & Pascual-Cosp, 2014; Wang et al., 2007).

Las LY presentan mayor estabilidad térmica, tienen mayor contenido de celulosa y una menor cantidad de material no celulósico con relación a las LF, estos valores son similares a los reportados para este tipo de fibras (Gañán & Mondragon, 2002; Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018; “Natural fibers and their composites,” 2008). En general, las fibras tratadas presentan un incremento en la temperatura inicial de la primera etapa de descomposición, asociado a un aumento en la estabilidad térmica generado por la remoción de material no celulósico y la formación de nuevos enlaces los cuales necesitan mayor energía para romperse.

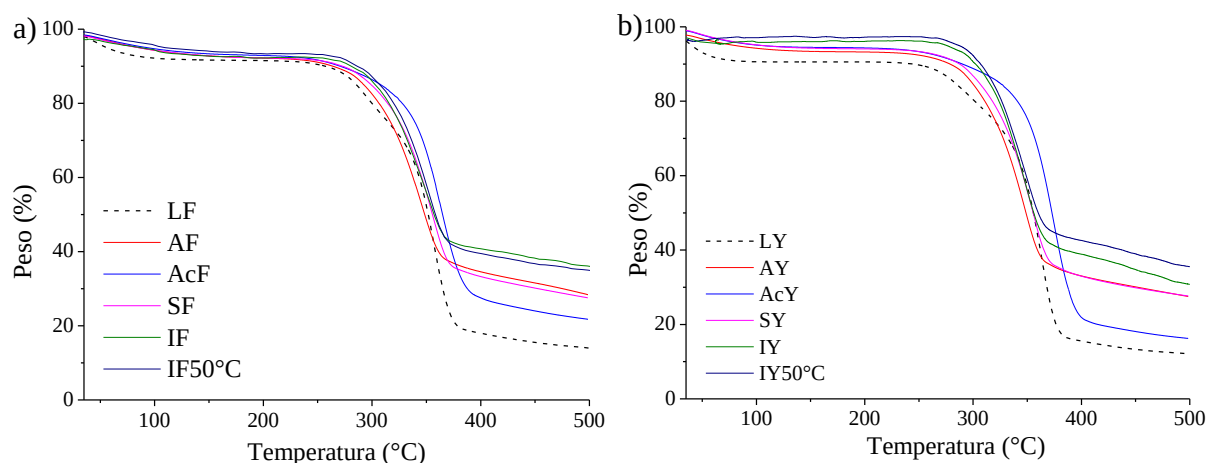


Figura 28. Termogramas de las fibras naturales antes y después de los tratamientos químicos
a) fique, b) yute.

Tabla 15. Etapas de degradación de las fibras de fique.

Etapa	Temperatura (°C)		Pérdida de masa (%)					
	<i>Ti</i>	<i>Tf</i>	LF	AF	AcF	SF	IF	IF 50°C
<i>i</i>	35	150	8.14	5.74	5.42	5.64	4.51	5.91
1	<i>t</i> ₁ ^a	300	16.26	10.34	6.93	8.06	7.02	6.91
2	300	400	57.48	47.90	60.65	51.47	45.02	47.65
3	400	500	3.93	6.05	4.00	5.58	4.72	4.54
<i>r</i>	-	-	12.49	28.48	21.88	27.74	35.21	34.28

i=inicial, *r*=residuo, ^a*t*₁=temperatura inicial primera etapa LF=214.64°C, AF=218.04°C, AcF=221.40°C, SF=228.49°C, IF=227.05°C, IF_{50°C}=231.56°C.

Tabla 16. Etapas de degradación de las fibras de yute.

Etapa	Temperatura (°C)		Pérdida de masa (%)					
	<i>Ti</i>	<i>Tf</i>	LY	AY	AcY	SY	IY	IY 50°C
<i>i</i>	35	150	9.41	4.71	4.80	5.15	4.64	2.80
1	<i>t</i> ₁ ^a	300	10.06	8.79	5.69	7.44	5.54	5.05
2	300	400	64.95	51.57	66.89	53.88	51.60	49.53
3	400	500	3.45	5.35	5.58	5.20	8.16	7.03
<i>r</i>	-	-	12.00	27.72	16.33	27.73	29.14	35.59

i=inicial, *r*=residuo, ^a*t*₁=temperatura inicial primera etapa LY=230.52°C, AY=228.97°C, AcY=224.71°C, SY=228.49°C, IY=242.60°C, IY_{50°C}=248.85°C.

Las fibras con tratamiento alcalino (AF y AY) presentaron menor pérdida de masa asociada a la eliminación de agua lo cual indica que este tratamiento disminuyó su carácter hidrofílico; este porcentaje se mantuvo constante en las fibras con los demás tratamientos. La temperatura inicial de la primera etapa de degradación es similar a la de las fibras de partida, sin embargo, el porcentaje de masa perdido en esta etapa es menor al de estas, lo cual confirma la remoción de material no celulósico como lignina y hemicelulosa. El porcentaje de pérdida en esta etapa disminuye levemente en las fibras con los demás tratamientos.

En la segunda etapa de degradación, en las fibras con tratamiento alcalino se observa una menor pérdida de masa con relación a las fibras de partida y un aumento en el residuo de carbono. Esto se debe a que en las fibras de partida, durante esta etapa predomina la descomposición de la celulosa-I α , mientras que en las fibras tratadas predomina la celulosa II, la cual no se descompone completamente en este rango de temperatura, por lo tanto el porcentaje de residuo aumenta; esto ha sido relacionado con una mayor estabilidad térmica (Shahedifar & Rezadoust, 2013). Este comportamiento también se observó en las fibras silanizadas y tratadas con isocianato, mientras que en las fibras acetiladas se observó un incremento en la pérdida de masa en la segunda etapa y un menor residuo, esto se debe posiblemente a la ruptura de los enlaces tipo éster formados durante la acetilación, lo cual favorece su descomposición.

Las propiedades relacionadas con la resistencia a tracción de las fibras hiladas como tenacidad y porcentaje de elongación, así como la densidad lineal se encuentran en la Tabla 17. La tenacidad de los hilos de fique es ligeramente mayor a la de los hilos de yute de partida, la cual es similar a la reportada en la literatura, 11.00 cN/tex (Basu, Samanta, & Ghosh, 2008).

Tabla 17. Propiedades mecánicas de las fibras de fique y yute.

Fibra de Fique	Tenacidad (cN/Tex)	% de elongación	Coefficiente Variación de masa (%)	Densidad lineal (Tex)
LF	15.35±1.29	8.33±1.00	18.36	558.03±76.63
AF	11.82±1.65	8.11±0.60	19.13	457.72±87.56
AcF	11.56±0.56	7.75±0.88	20.22	516.70±57.79
SF	12.31±1.24	8.33±1.41	17.94	540.10±98.02
IF	11.44±0.53	6.30±2.00	14.33	506.00±38.47
IF 50°C	10.31±1.99	5.83±1.58	14.68	544.20±56.44
LY	11.13±0.97	6.63±1.41	9.02	634.44±57.21
AY	11.66±1.97	7.22±1.09	5.82	596.65±34.70
AcY	11.17±2.65	1.54±1.24	10.34	584.16±60.37
SY	11.81±1.38	1.96±1.12	5.86	606.88±35.31
IY	4.80±1.99	1.00±0.08	8.35	776.93±64.30
IY50°C	3.54±1.63	1.00±0.07	5.43	746.72±40.57

La tenacidad de los hilos de fique alcalinizados disminuyó levemente con relación a los de partida mientras que en los de yute la tenacidad no varió significativamente. Esto se debe a que aunque las fibras hiladas tratadas presentaron mayor índice de cristalinidad (ver Tabla 14), en éstas las regiones cristalinas y amorfas se encuentran distribuidas aleatoriamente como se muestra en Figura 29, por lo tanto hay una menor orientación de la regiones cristalinas con el eje de carga de la fibra, lo cual representa una menor influencia en sus resistencia a tracción (Lawrence, 2015). Este comportamiento difiere del reportado para fibras sin hilar, donde el tratamiento mejora la resistencia a tracción debido a la remoción de lignina, hemicelulosa y otras impurezas, lo cual facilita el rearrreglo de las fibrillas a lo largo de la dirección de deformación (Oushabi et al., 2017).

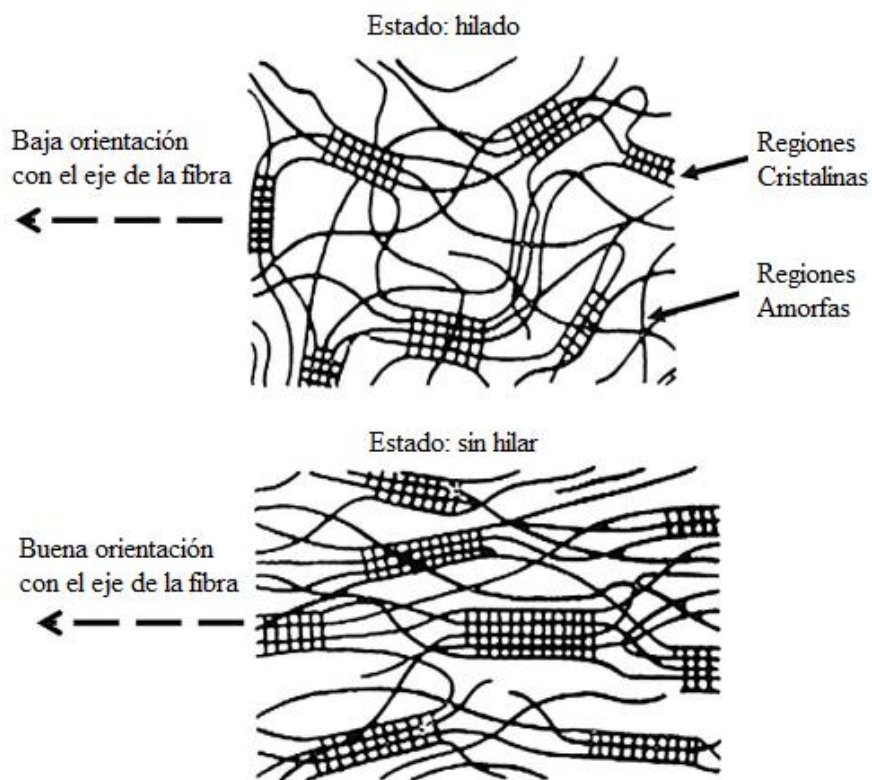


Figura 29. Estructura de filamentos en celulosa semicristalina (Lawrence, 2015).

Los demás tratamientos realizados a las fibras hiladas de fique y yute no alteraron significativamente su resistencia a tracción, sin embargo, ésta disminuyó considerablemente en las fibras de yute tratadas con hexametilendiisocianato. Esto se debe a que en estas fibras hubo mayor remoción de material no celulósico (lignina y hemicelulosa) con relación a las demás fibras, como se observó en el análisis TGA, por lo tanto disminuye el grado de compactación de las microfibrillas de celulosa afectando su resistencia mecánica (Zannen, Ghali, Halimi, & Hassen, 2016).

El porcentaje de elongación de las fibras no excedió el 8.33%, esto coincide con lo reportado para la mayoría de fibras naturales, las cuales presentan baja elongación (Zannen et al., 2016). Las fibras de fique hiladas presentaron mayor porcentaje de elongación que las de yute, las cuales disminuyeron su elongación con los tratamientos. Por otra parte, las fibras hiladas de

fique presentaron un mayor coeficiente de variación de masa que las de yute, indicando que estas son más irregulares. Con relación a la densidad lineal, ambos tipos de fibras tienen una amplia desviación estándar debido al alto coeficiente de variación de masa, característico de fibras naturales.

3.3.4. Estructura, propiedades dinámico-mecánicas, mecánicas y térmicas de los materiales compuestos. Los espectros infrarrojo de los materiales compuestos con fibras de fique y yute obtenidos muestran que ocurrió completamente el proceso de curado debido a la ausencia de la banda en 2270 cm^{-1} , como se observa en la Figura 30; estos espectros no presentan diferencias considerables con el espectro del PU de partida, cuyas señales se discutieron en la sección 3.3.2 (ver Figura 13 y Tabla 6), lo cual confirma que el mecanismo de curado no varió significativamente y por lo tanto no se alteró estructuralmente el material. Durante el proceso de polimerización los grupos OH de la celulosa pueden reaccionar con grupos NCO libres del diisocianato y formar enlaces uretano, lo cual refuerza la interfaz fibra matriz, sin embargo, estos cambios no son apreciables en los espectros FT-IR ya que estos son superficiales (Vasco, Claro Neto, Nascimento, & Azevedo, 2017).

La forma de interacción de las fibras tratadas químicamente con la matriz ha sido ampliamente estudiada. El tratamiento alcalino deja las fibras más rugosas y la celulosa más expuesta en la superficie, lo cual mejora la interacción interfacial entre los grupos hidroxilo de la celulosa y los grupos polares del PU a través de la formación de puentes de hidrógeno e interacciones polar-polar (Dutta, Karak, & Baruah, 2010; Jawaaid, Qaiss, & Bouhfid, 2016; X. Li, Tabil, & Panigrahi, 2007b). El tratamiento de acetilación induce una mayor plastificación de la fibra, lo que permite una mayor humectabilidad en la matriz de PU (Kabir et al., 2012; X. Li et al., 2007b). El tratamiento con silano CPTMS, el cual tiene una terminación con

cloropropilo favorece la formación de enlaces covalentes fuertes con la matriz de PU. El tratamiento con isocianato aumenta la interacción debido a que los grupos uretano formados en esta etapa se pueden combinar con los generados en el proceso de polimerización de PU y generar una interfaz reticulada. Así mismo, los grupos OH disponibles en las fibras, pueden reaccionar con el isocianato y formar enlaces uretano, lo cual genera enlaces covalentes en la interfaz (X. Li et al., 2007b).

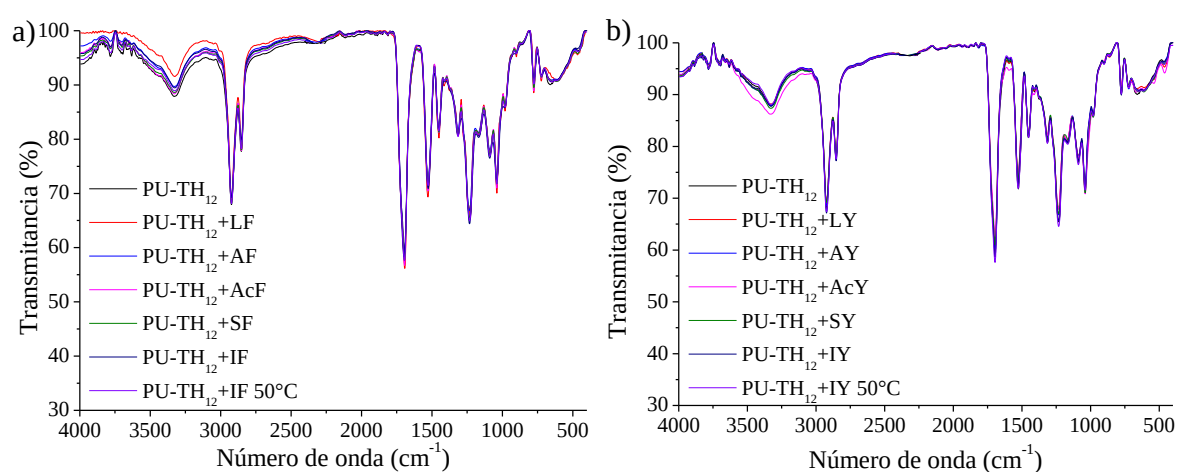


Figura 30. Espectros FT-IR de los materiales compuestos a) fibra de fique, b) fibra de yute.

El análisis dinámico-mecánico de los materiales compuestos obtenidos tanto con fibras de fique como de yute tratadas permitió determinar que todos los tratamientos químicos realizados sobre estas mejoraron la interacción con la matriz de PU. La Figura 31, muestra el módulo de almacenamiento y el factor de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura, en la cual los picos representan la temperatura de transición vítrea (T_g); sus respectivos valores así como el coeficiente de efectividad de refuerzo (C) se encuentran en la Tabla 18.

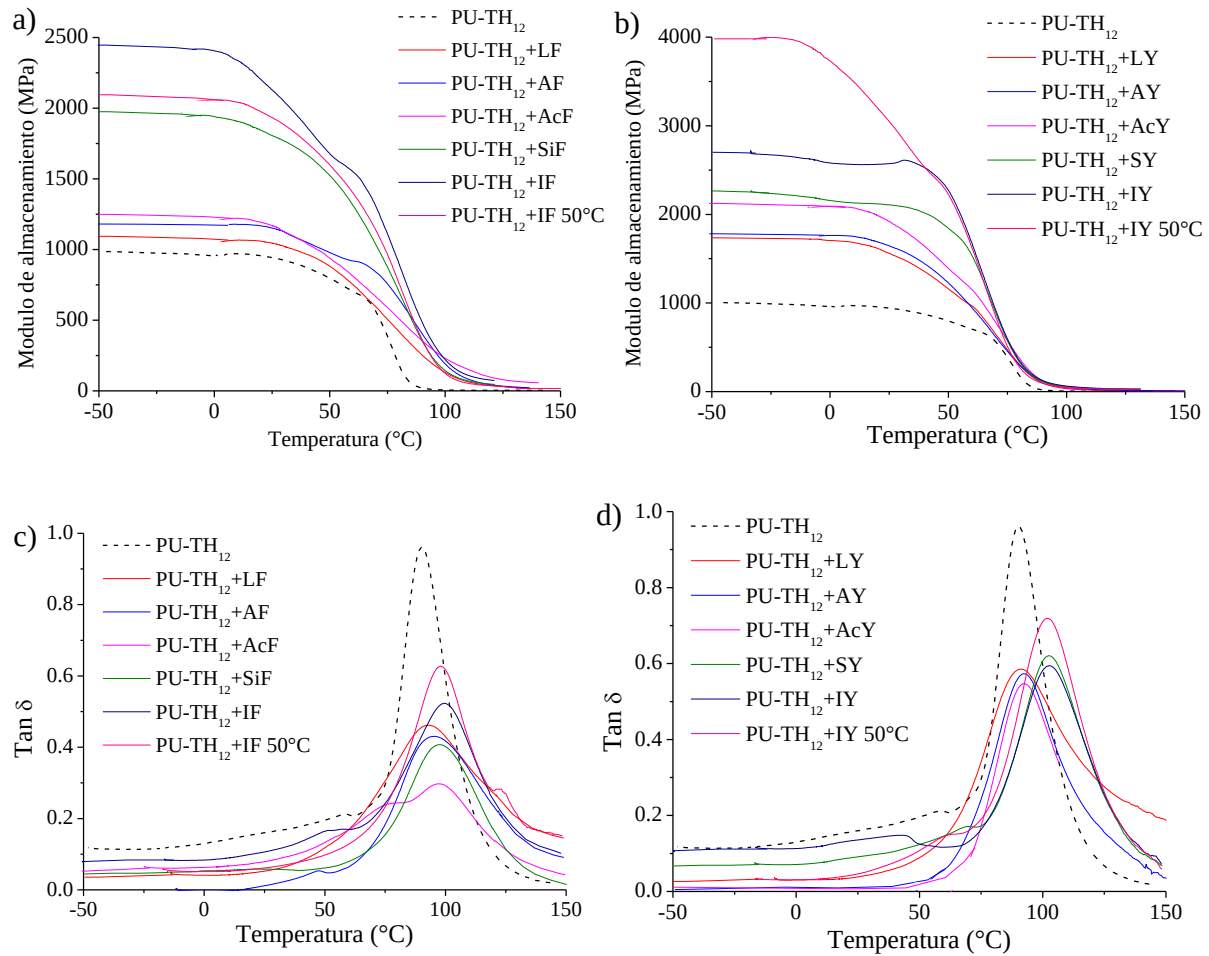


Figura 31. Módulo de almacenamiento y tan δ de los materiales compuestos en función de la temperatura a) PU-TH₁₂/fibra de fique, b) PU-TH₁₂/fibra de yute.

En un material compuesto la disipación de energía depende de la interacción fibra/matriz, el movimiento molecular en las cadenas del polímero, la capacidad de amortiguamiento del material, la resistencia de la fibra, la ruptura de la fibra y la propagación de la grieta. Un material compuesto con una interfaz pobre tiende a disipar más energía que uno con una buena interfaz (M A Hidalgo-Salazar et al., 2013; Jawaid et al., 2016). Los resultados muestran que los materiales obtenidos con fibras tanto de fique como de yute presentaron mayor módulo de almacenamiento E' , este comportamiento es típico de materiales compuestos debido al efecto de rigidez generado por las fibras.

Tabla 18. Propiedades viscoelásticas de los materiales compuestos y coeficiente de refuerzo

Muestra	Tg, DMA (°C)	tan δ	Eg'(MPa) ^a	Er' (MPa) ^b	C
PU-TH ₁₂	90	0.96	970.4	7.45	--
PU-TH ₁₂ +LF	92	0.46	1066	21.97	0.373
PU-TH ₁₂ +AF	94	0.43	1178	24.43	0.370
PU-TH ₁₂ +AcF	97	0.30	1221	60.73	0.154
PU-TH ₁₂ +SF	98	0.40	1950	48.89	0.306
PU-TH ₁₂ +IF	99	0.52	2419	79.09	0.235
PU-TH ₁₂ +IF 50°C	98	0.62	2058	25.83	0.612
PU-TH ₁₂ +LY	91	0.59	1705	10.23	1.280
PU-TH ₁₂ +AY	93	0.57	1762	15.00	0.902
PU-TH ₁₂ +AcY	92	0.55	2092	70.60	0.542
PU-TH ₁₂ +SY	98	0.59	2202	67.15	0.516
PU-TH ₁₂ +IY	98	0.62	2569	37.95	0.520
PU-TH ₁₂ +IY 50°C	99	0.72	3984	39.88	0.767

Valor de E' ^a-30°C y ^b120°C.

La incorporación de fibras de fique y yute tratadas con silano e isocianato, así como de fibras de yute acetiladas, incrementó significativamente el valor de E' a bajas temperaturas (en la región vítrea), esto se debe a que hay una mayor transferencia de tensión de la matriz hacia la fibra y una mayor adhesión entre la fibra y la matriz (Saba et al., 2016). Por otra parte, a temperaturas por encima de la Tg los materiales compuestos con fibras de fique acetiladas y de yute acetiladas y silanizadas mostraron el valor máximo de E' lo cual indica que la adición de este tipo de fibras induce un efecto de refuerzo apreciable a altas temperaturas. El tratamiento de acetilación en ambos tipos de fibras y el de silanización en las fibras de yute, permitió la mayor efectividad de refuerzo en el módulo, ya que estos materiales compuestos

presentaron el menor valor de coeficiente C , y entre menor sea este, mayor es la efectividad de refuerzo. De acuerdo con estos valores, las fibras de fique tienen mayor efectividad de refuerzo que las de yute.

En las curvas de $\tan \delta$ se observa que la incorporación de fibras de fique y yute redujo la altura del pico, la cual fue levemente menor para los materiales compuestos con fibras de fique, esta disminución se debe a la restricción del movimiento de las moléculas poliméricas. Se observa que los picos de los materiales compuestos son más anchos que los de la matriz, este comportamiento sugiere que hay relajaciones moleculares en los compuestos que no están presentes en la matriz pura, relacionados con los movimientos moleculares en la región interfacial (Acha, Reboredo, & Marcovich, 2007). Los materiales compuestos con fibras de fique con tratamiento alcalino, silano y acetiladas presentaron menor altura en el pico $\tan \delta$ y un leve incremento en la T_g , mientras que en los materiales compuestos con fibras de yute esta disminución se observa en los obtenidos con fibras acetiladas y silanizadas; esto también está relacionado con una mayor interacción fibra/matriz la cual genera que estos materiales compuestos disipen menos energía y el movimiento de las cadenas poliméricas sea más restringido, dejando el material más rígido (Tajvidi, Falk, & Hermanson, 2006).

En los materiales compuestos obtenidos con fibras de fique y yute tratadas con isocianato, la altura del pico $\tan \delta$ incrementó con relación a la de los demás materiales compuestos, esto se debe a que los puentes de hidrógeno entre los grupos uretano de la fibra y la matriz pueden romperse bajo estrés y ocasionar movimientos entre las moléculas, los cuales pueden dar origen a nuevos puentes de hidrógeno, dando como resultado una disipación de la energía y una amortiguación mecánica (Pothan et al., 2003).

La estabilidad térmica de los materiales compuestos se evaluó mediante análisis termogravimétrico, los termogramas y la curva de la derivada del porcentaje de masa en función de la temperatura (DTG) se encuentran en la Figura 32, a partir de estas se determinaron las etapas de degradación y los porcentajes de pérdida de masa presentados en la Tabla 19 y Tabla 20 . La incorporación de fibra de fique sin tratar y tratadas (con todos los tratamientos químicos) produjo una pérdida de masa inicial en los materiales compuestos de entre 1.1 y 1.5% a una temperatura inferior a 150°C, la cual está asociada con la deshidratación de la fibra. Este comportamiento también se observó en los materiales compuestos con fibra de yute, los cuales presentaron porcentajes de pérdida de masa en el rango entre 0.96 y 2.37%.

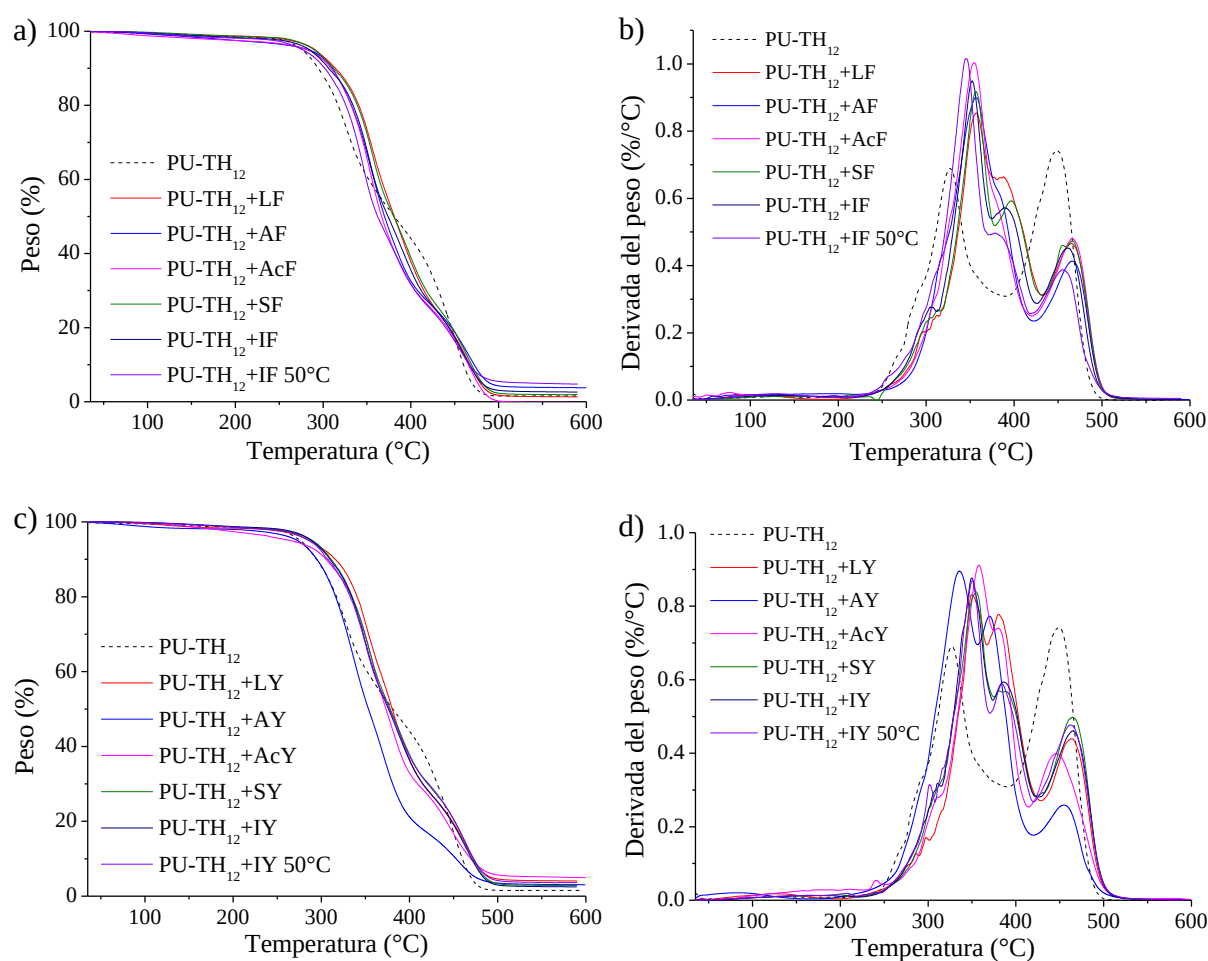


Figura 32. Termogramas de materiales compuestos con fibras de fique a) TGA PU-TH₁₂, b) DTG PU-TH₁₂; y con fibras de yute c) TGA PU-TH₁₂, d) DTG PU-TH₁₂.

Tabla 19. Etapas de pérdida de masa de materiales compuestos con fibra de fique.

Muestra	Etapas de degradación	Temperatura		% Pérdida de masa
		Ti	Tf	
PU-TH ₁₂	1	235	391	51.46
	2	391	506	45.35
PU-TH ₁₂ +LF	i	67	154	1.10
	1	228	378	46.28
	2	378	431	28.26
PU-TH ₁₂ +AF	3	431	524	22.51
	i	61	126	1.43
	1	220	355	49.35
PU-TH ₁₂ +AcF	2	355	417	31.24
	3	417	527	14.17
	i	50	147	1.51
PU-TH ₁₂ +SF	1	235	376	51.20
	2	376	421	19.38
	3	421	528	22.50
PU-TH ₁₂ +IF	i	84	235	1.54
	1	235	378	46.92
	2	378	431	25.92
PU-TH ₁₂ +IF 50°C	3	431	521	23.44
	i	65	179	1.30
	1	224	374	49.15
	2	374	425	24.16
	3	425	532	23.04
	i	70	174	1.50
	1	218	368	51.06
	2	368	419	21.07
	3	419	530	20.77

La temperatura inicial de degradación de los materiales compuestos fue alrededor de 230°C, no se observó una influencia significativa de los tratamientos químicos realizados en las fibras en la estabilidad térmica de los materiales compuestos. Esta temperatura es similar a la de degradación de la matriz, lo cual indica que, aunque las fibras comienzan a degradarse alrededor de 210°C, esto no afecta significativamente la estabilidad térmica de los materiales compuestos, la cual está dominada por la matriz. Durante la degradación de la matriz PU-TH₁₂ se observan dos etapas, mientras que en los materiales compuestos se diferencian tres etapas,

la primera atribuida a la descomposición del PU a través de la ruptura de los enlaces uretano y la degradación de la celulosa, durante la segunda etapa este proceso continúa y ocurre la descomposición de los segmentos flexibles, finalmente en la tercera etapa se da la descomposición en dióxido de carbono y éteres.

Tabla 20. Etapas de pérdida de masa de materiales compuestos con fibra de yute.

Muestra	Etapas de degradación	Temperatura		% Pérdida de masa
		Ti	Tf	
PU- TH ₁₂	1	235	391	51.46
	2	391	506	45.35
PU-TH ₁₂ +LY	i	67	159	1.34
	1	230	368	38.50
	2	368	428	33.34
PU-TH ₁₂ +AY	3	428	524	22.00
	i	59	202	2.37
	1	234	379	52.24
	2	379	422	18.06
PU-TH ₁₂ +AcY	3	422	539	22.73
	i	83	190	2.13
	1	231	374	47.27
	2	374	414	21.10
PU-TH ₁₂ +SY	3	414	531	23.28
	i	86	162	1.48
	1	230	374	46.45
	2	374	421	22.32
PU-TH ₁₂ +IY	3	421	539	26.71
	i	76	181	0.96
	1	231	374	47.59
	2	374	425	24.12
PU-TH ₁₂ +IY 50°C	3	425	532	24.34
	i	76	204	1.37
	1	232	370	44.35
	2	370	420	23.49
	3	420	535	26.55

Las curvas DSC para los materiales compuestos se muestran en la Figura 33, en estas, se observa que al igual que en la matriz de PU solo ocurre una transición vítrea la cual no difiere significativamente entre estos, sus valores se encuentran en la Tabla 21. Los resultados indican

que hubo un aumento de la T_g en los materiales compuestos, esto se debe a que la interacción entre la fibra y la matriz restringe el movimiento de las cadenas de PU. Este comportamiento también se observó en las T_g obtenidas mediante análisis dinámico-mecánico.

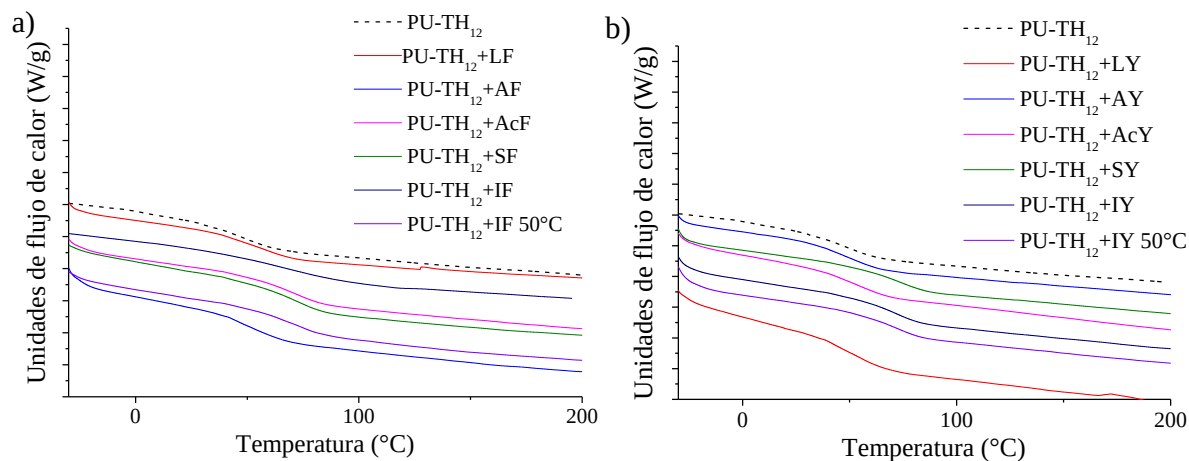


Figura 33. Curvas DSC de materiales compuestos de PU-TH₁₂ con a) fibra de fique, b) fibra de yute.

Tabla 21. Temperaturas de transición vítrea materiales compuestos.

Composito	T _g , DSC (°C)	Composito	T _g , DSC (°C)
PU-TH ₁₂	48.71	PU-TH ₁₂ +LY	52.10
PU-TH ₁₂ +LF	52.40	PU-TH ₁₂ +AY	49.86
PU-TH ₁₂ +AF	53.90	PU-TH ₁₂ +AcY	62.88
PU-TH ₁₂ +AcF	66.22	PU-TH ₁₂ +SY	69.81
PU-TH ₁₂ +SF	66.05	PU-TH ₁₂ +IY	70.93
PU-TH ₁₂ +IF	68.84	PU-TH ₁₂ +IY 50°C	69.25
PU-TH ₁₂ +IF 50°C	71.70		

Los materiales compuestos obtenidos con fibras de fique y yute acetiladas presentaron la mayor efectividad de refuerzo, además este tratamiento no afectó la estabilidad térmica ni la

tenacidad de las fibras, por lo tanto, solo las fibras acetiladas fueron usadas como refuerzo para elaborar materiales compuestos de mayores dimensiones (Figura 34), en comparación a los utilizados para los análisis dinámico-mecánicos, con el objetivo de determinar algunas de sus propiedades mecánicas.

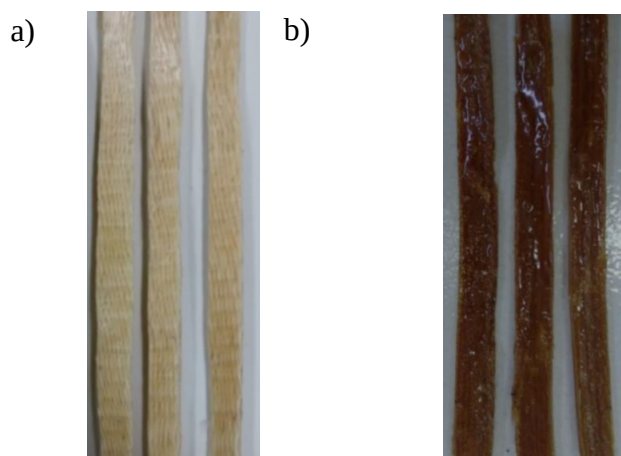


Figura 34. Probetas utilizadas para los ensayos de tracción de dimensiones 250 mm x 15 mm x 5mm, a) PU-TH₁₂+AcF, b) PU-TH₁₂+AcY.

Las curvas de tensión-deformación de los materiales compuestos tanto con fibra de fique como con fibra de yute se muestran en la Figura 35, éstas son características de plásticos rígidos, mientras que la curva del PU-TH₁₂ de partida es típica de plásticos flexibles. Las propiedades mecánicas reportadas en la Tabla 22, muestran que en los materiales compuestos disminuye considerablemente el porcentaje de deformación, esto se debe a la baja capacidad de deformación de las fibras (Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018).

La resistencia a tracción incrementó en un 93% y en un 124%, para los obtenidos con las fibras de fique y yute, respectivamente, con relación a la matriz de PU, esto demuestra que hubo una buena adhesión interfacial fibra-matriz, lo cual generó una transferencia efectiva de la tensión desde la matriz hacia las fibras, las cuales tienen elevada resistencia a tracción (400-800 MPa para las fibras de yute (Ramesh et al., 2013) y 197-324 MPa para las fibras de fique

(Gómez Hoyos & Vázquez, 2012a)). Las fibras de fique presentaron un elevado porcentaje de incremento en la resistencia ya que, aunque tienen menor resistencia a tracción que las de yute, presentaron mayor efectividad de refuerzo, como se observó en el análisis dinámico-mecánico. Los valores del módulo de Young incrementaron en un 25% y 39% con la adición de las fibras de fique y yute, respectivamente, éstos valores son típicos de polímeros rígidos. La adición tanto de fibras de yute como de fique también aumentó levemente la dureza Shore D de los materiales compuestos, como se observa en la Tabla 22, los valores de esta propiedad los clasifican como materiales “duros” según la escala shore D.

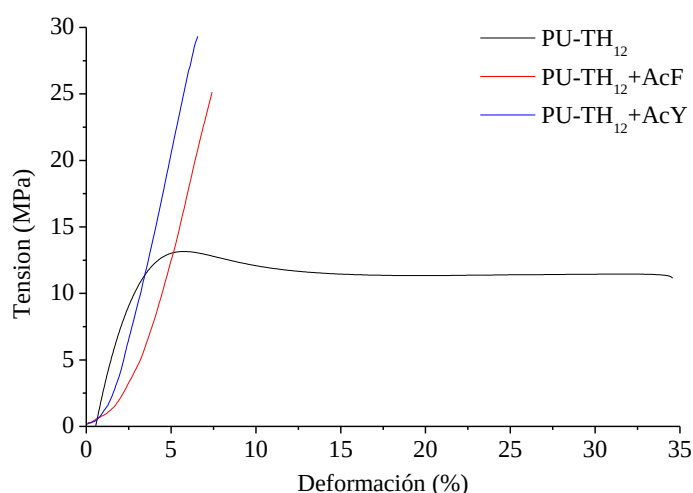


Figura 35. Curvas tensión deformación de materiales compuestos PU-TH₁₂+AcF y PU-TH₁₂+AcY.

Tabla 22. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Muestra	Dureza (shore D)	Módulo Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PU-TH ₁₂	27.2±3.2	450.5±38.7	13.2±1.5	33.8±5.9
PU-TH ₁₂ +AcF	32.2±4.9	560.8±48.2	25.4±4.1	7.5±1.4
PU-TH ₁₂ +AcY	33.3±5.6	624.5±93.7	29.5±3.0	6.6±1.6

En las imágenes SEM de la sección de ruptura de los materiales compuestos PU-TH₁₂+AcF y PU-TH₁₂+AcY encontradas en la Figura 36, se evidencia que durante la falla ocurrió la ruptura de las fibras y la fractura de la matriz. Se observa que no hubo extracción de las fibras durante la ruptura, lo cual indica una fuerte unión entre las fibras de fique y yute acetiladas y la matriz de poliuretano. Así mismo, no se presentan cavidades entre las fibras y la matriz, lo cual confirma la buena adhesión fibra-matriz encontrada en los análisis dinámico-mecánicos.

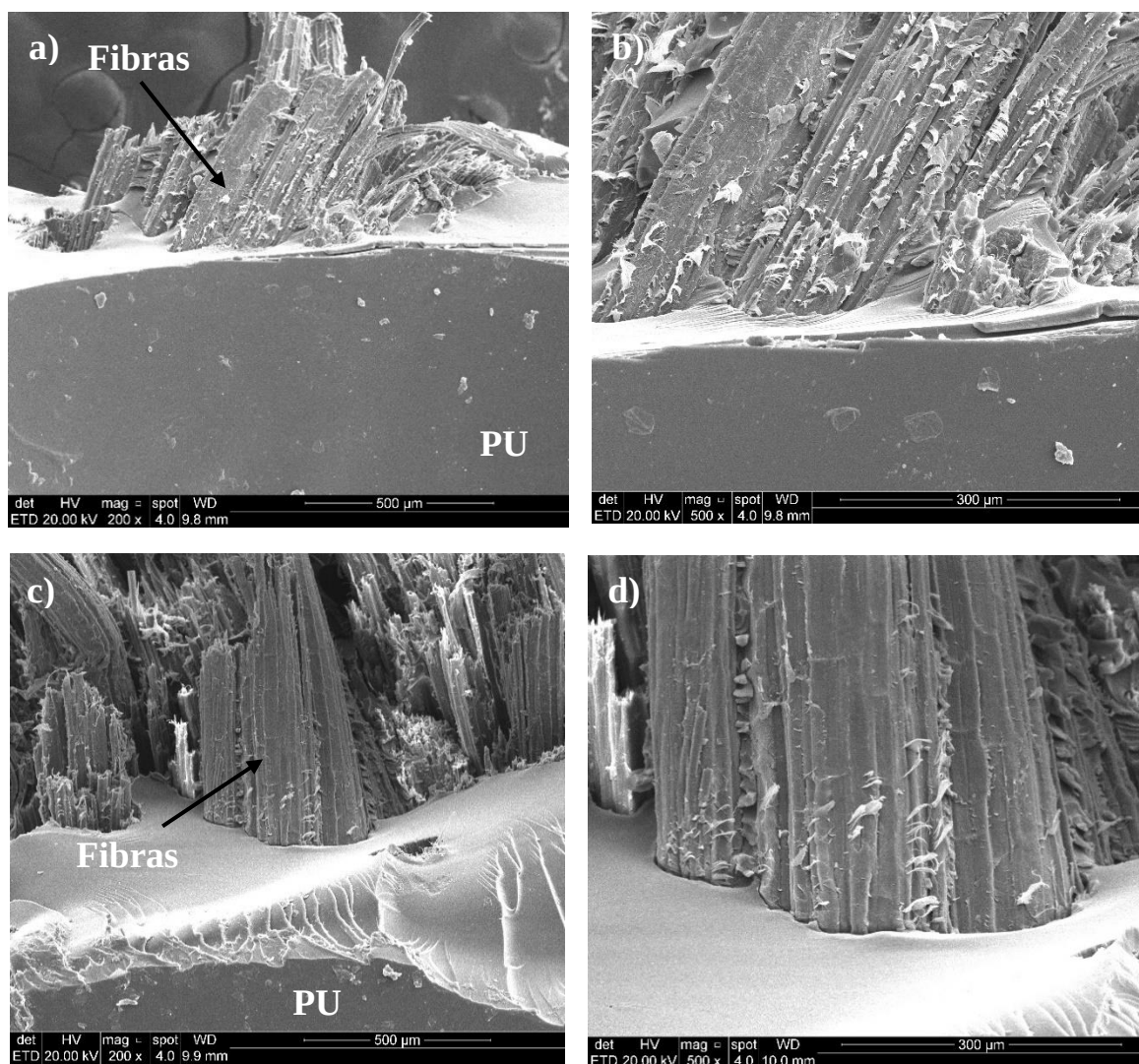


Figura 36. Imágenes SEM de la sección de ruptura de materiales compuestos a) PU-TH₁₂+AcF 200x, b) PU-TH₁₂+AcF 500 x, c) PU-TH₁₂AcY 200x y d) PU-TH₁₂AcY 500x.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos obtenidos están dentro del rango de las reportadas para biomateriales compuestos a base de poliuretano y otras matrices reforzadas con fibras naturales de yute, sisal y fique. La Tabla 23 resume a modo de comparación las propiedades de algunos de estos junto con las de los materiales obtenidos en este trabajo, los cuales evidencian que las fibras de fique tienen gran potencial como agente de refuerzo de poliuretano. Este tipo de compuestos puede ser usado en el mercado automotriz, construcciones, viviendas de bajo costo, paneles de puertas, estructuras de asientos, techos, sustitutos de la madera, entre otros (Khodabakhshi & Mirabedini, 2017).

La capacidad de refuerzo de las fibras de fique en otras matrices poliméricas ha sido reportada. Hidalgo-Salazar y Correa, 2018, demostraron que la incorporación de fibras de fique no tejidas a matrices de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y resinas epoxy (EP), induce un incremento significativo en las propiedades mecánicas de éstas y aumenta su rigidez; los autores reportaron que la adición de estas fibras al LLDPE incrementó el módulo de Young y la resistencia a tracción en un 166% y 36%, respectivamente, mientras que en la matriz EP el incremento fue del 700% y 66% en estas mismas propiedades (Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018). Hidalgo-Salazar, et al. 2015, también reportaron que la adición de fibras de fique cortas aleatorias a una matriz de polietileno de baja densidad con aluminio (LDPE-Al), proveniente del reciclaje de empaques Tetra Pak, incrementó en un 97.80% y 180.78% la tensión máxima y el módulo de Young, respectivamente, con relación al LDPE-Al sin refuerzo (Miguel A. Hidalgo-Salazar et al., 2015). Las fibras de fique también fueron utilizadas por Gomez Hoyos y Vázques, 2012, para reforzar una matriz epoxy, y encontraron que las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son comparables con las de la madera convencional usada en construcción, además mostraron buena durabilidad, por lo tanto, estos podrían ser usados para remplazar esta madera (Gómez Hoyos & Vázquez, 2012a).

Tabla 23. Propiedades mecánicas de polímeros reforzados con fibras naturales.

Muestra	Matriz ^a	Fibra	# de lam inas	Orientación/ Método de preparación	Módulo Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongació n máxima (%)	Ref.
LLDPE	LLDPE	--	--	--	514	14.4	215.6	(Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018)
LLDPE-Fique	LLDPE	Fique 20%	1	No tejidas/ termocompresión	1370	19.6	17.2	(Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018)
EP	Epoxy	--	--	--	134	9.9	23.5	(Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018)
EP-Fique	Epoxy	Fique 20%	1	No tejidas/ termocompresión	1074	16.6	3.8	(Miguel A. Hidalgo-Salazar & Correa, 2018)
LDPE-Al/Fique	LDPE-Al	Fique 30%	1	Aleatoria/compre- sión a alta presión	1560	21.2	3	(Miguel A. Hidalgo-Salazar et al., 2015)
EFQ18	Epoxy	Fique 40%	1	Unidireccional pultrusión	NR	180.0	0.03	(Gómez Hoyos & Vázquez, 2012a)
Jute-GFRP	PU	Jute Vidrio	2 3	Impregnación manual, fibras cortas 30 mm	NR	229.5	12.3	(Ramesh et al., 2013)
Sisal-GFRP	PU	Sisal Vidrio	2 3	Impregnación manual, fibras cortas 30 mm	NR	176.2	11.2	(Ramesh et al., 2013)
PU/sisal	PU	Sisal 33-44%	1	Tejido, moldado compresión	NR	17.0	8.0	(Milanese, Cioffi, & Voorwald, 2011)
EM50/JF50	50 PUE/ 50 Epoxy	Jute 50%	1	Impregnación manual, aleatoria	NR	32.4	12	(Dutta et al., 2010)
EA50/JF50	50 PUA/ 50 Epoxy	Jute 50%	1	Impregnación manual, aleatoria	NR	36.0	16.1	(Dutta et al., 2010)
1	PU	Jute 30%	1	Compresión, tejido	1895	20	NR	(Shinde & Salve, 2015)
6	PU	Jute 54%	1	Compresión, tejido	5780	84	NR	(Shinde & Salve, 2015)
30	PU	Sisal 30%	1	Unidireccional, compresión	NR	111.3	15.5	(Okieimen & Bakare, 2007)
30	PU	Jute 30%	1	Unidireccional, compresión	NR	73.8	13.3	(Okieimen & Bakare, 2007)
0	PU	--	--	Unidireccional, compresión	430	4.8	7.3	(Bakare, Okieimen, Pavithran, Abdul Khalil, & Brahmakumar, 2010)
30	PU	Sisal 30%	1	Unidireccional, compresión	1810	118.6	22.4	(Bakare et al., 2010)
PU-TH ₁₂ +AcF	PU	Fique 10%	1	Impregnación manual,	560.77	25.4	7.5	Este trabajo
PU-TH ₁₂ +AcY	PU	Yute 10%	1	unidireccional	624.54	29.5	6.6	Este trabajo

NR: No reportado. ^aLLDPE: Polietileno linear de baja densidad, LDPE-Al: Polietileno de baja densidad y aluminio. PUE: Poliuretano ester, PUA: Poliuretano amida.

Las fibras de yute han mostrado capacidad de refuerzo en matrices de PU. Dutta et al, 2010, obtuvieron materiales compuestos de poliuretano, a partir del aceite de la semilla *M férrea*, reforzados con fibra de yute, los cuales presentaron buena dispersión y mojabilidad de las fibras en la matriz polimérica, estos presentaron una excelente resistencia química y estabilidad hidrolítica en soluciones de agua, ácido y sal, lo que los haría útiles para aplicaciones de baja carga (Dutta et al., 2010). Por otra parte, Shinde y Salve, 2015, mostraron que al incrementar la cantidad de fibra de yute tejido de 30 a 54%, la resistencia a tracción del PU incrementó en un 320% (Shinde & Salve, 2015).

La capacidad de refuerzo de las fibras de yute se ha comparado principalmente con la capacidad de las fibras de sisal, la cual tiene propiedades similares al fique, y se ha encontrado que los materiales compuestos con fibras de yute presentan mejor desempeño. Ramesh et al. 2013, realizaron un estudio comparativo entre la capacidad de refuerzo de fibras de yute y sisal a una matriz de poliuretano, los autores prepararon materiales compuestos de cinco capas, tres de fibra de vidrio y dos de fibras de sisal o yute y encontraron que los obtenidos con fibras de yute presentaron mayor resistencia a tracción (229.54 MPa) que los que contenían fibras de sisal (176.20 MPa) (Ramesh et al., 2013). Sin embargo, Okieimen y Bakare, 2007, realizaron un estudio comparativo de las propiedades de materiales compuestos con fibras de banano, yute y sisal unidireccionales y encontraron que la habilidad de refuerzo está en el orden sisal >banano> yute (Okieimen & Bakare, 2007). En estudios posteriores, Bakare et al. 2010, encontraron que la adición de hasta 30% de fibras de sisal, incrementa la resistencia a tracción de 4.8 Mpa, para la matriz pura, hasta 118 Mpa y el módulo de Young de 430 a 1810 MPa, respectivamente (Bakare et al., 2010).

Milanese et al. 2011, obtuvieron materiales compuestos laminados de poliuretano basado en aceite de ricino reforzado con fibras de sisal, y reportaron un incremento del 580% en la resistencia a tracción en comparación con el PU de partida (Milanese et al., 2011). Además, en estudios posteriores Milanese et al. 2012, reportaron que la adición de una capa de sisal tejido (bi-direccional) tratado térmicamente a una matriz de PU permitió incrementar 8.2 veces la resistencia a flexión en comparación con la matriz de PU (Milanese et al., 2012).

3.3.5. Durabilidad de los materiales compuestos. Los materiales compuestos sometidos al proceso de envejecimiento acelerado presentaron un cambio de color como se muestra en la Figura 37, de transparente a amarillo claro y finalmente rojizo luego de 1000 horas. Este cambio es más apreciable en los materiales compuestos con fibra de fique ya que ésta naturalmente es de color amarillo pálido, mientras que las de yute son marrones. El cambio de color en poliuretanos ha sido atribuido a reacciones de oxidación, las cuales dejan una capa oxidada en la superficie del polímero, y a la susceptibilidad a decoloración por parte del isocianato (Nicholas, Mohamed, Dhaliwal, Anandan, & Chandrashekhara, 2016).

En la Figura 37a se observa que la muestra expuesta durante 250h presenta una franja en la que no hubo cambio de color, la cual corresponde a la sección donde se encontraba el soporte, por lo tanto, ésta no estuvo directamente expuesta a la radiación UV. Lo anterior muestra que el cambio de color se da solo en la superficie expuesta directamente a la radiación UV, este comportamiento ha sido observado en otros compuestos poliméricos, donde la exposición UV genera oscurecimiento (Woo et al., 2007). La exposición a esta radiación también genera la ruptura de enlaces uretano como se muestra en la Figura 38.

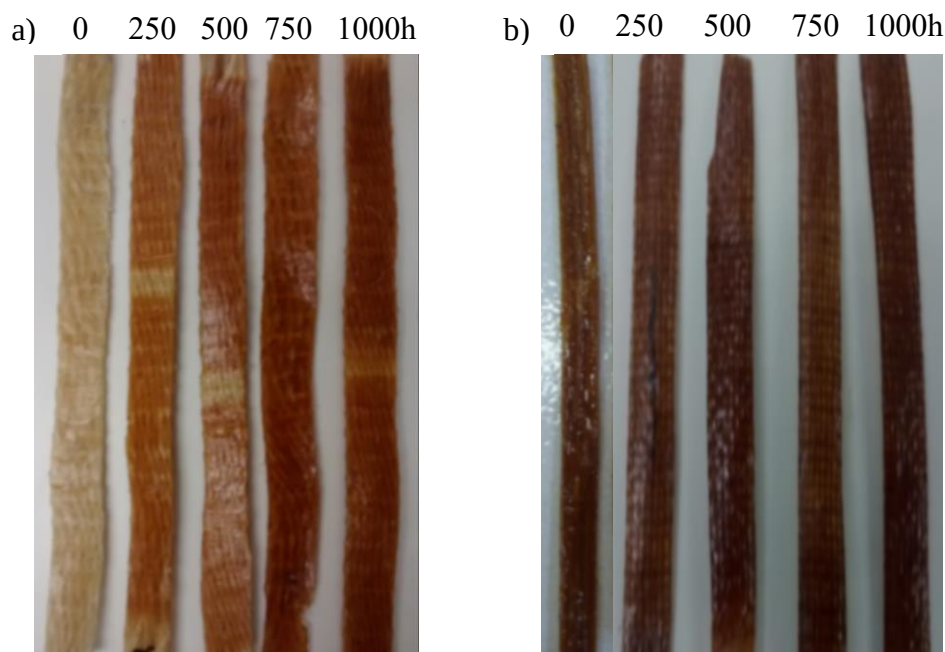


Figura 37. Imágenes de biocompositos envejecidos a) con fibra de fique acetilada, b) con fibra de yute acetilada.

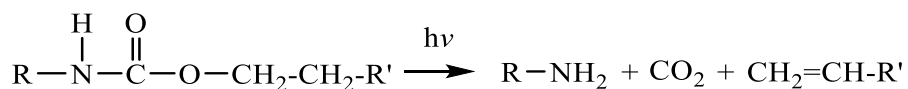


Figura 38. Descomposición de uretano en aminas, dióxido de carbono y alqueno.

Los espectros infrarrojo de la superficie de los materiales compuestos con fibras de fique y yute no envejecidos y los tomados a cada 250 h durante el proceso de envejecimiento se muestran en la Figura 39 y Figura 40. Los espectros obtenidos luego de 250 h son muy similares a los de los materiales compuestos no envejecidos, cuyas señales y asignaciones se discutieron en la sección 3.3.2 (ver Figura 13 y Tabla 6). En los materiales compuestos con fibras de fique, a partir de 500 horas de exposición se observa un ensanchamiento de las bandas alrededor de 3300 y 1697 cm^{-1} . Este mismo comportamiento se observa para los materiales compuestos con fibras de yute a partir de 750 h de exposición. Esos cambios han sido atribuidos a vibraciones de los enlaces O-H y C=O provenientes de ácidos carboxílicos

formados a partir de los grupos éster del PU producto de la exposición UV (Ludwick, Aglan, Abdalla, & Calhoun, 2008).

Luego de 750 h se observa un hombro en 1658 cm^{-1} atribuido a la deformación del enlace N-H de aminas primarias, generada por la ruptura del enlace N-C del grupo uretano. Esto es consistente con la disminución en la intensidad de las señales en 1447 , 1314 , 1225 y 1150 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de enlaces CH_2 , N-H alofonato, C-N y N-H, C-O éster, respectivamente, la cual está asociada a la ruptura de estos enlaces.

Las imágenes SEM de la superficie de los materiales compuestos antes y después del envejecimiento se encuentran en la Figura 41 y Figura 42, en estas se observa un leve incremento en la rugosidad e impurezas a mayor tiempo de exposición, producto de la degradación observada en los espectros infrarrojo. En las imágenes de la sección de ruptura de los materiales compuestos sometidos a 1000 h se observa una pequeña cavidad en la interfaz fibra-polímero, lo cual sugiere que la afinidad química se ve levemente afectada.

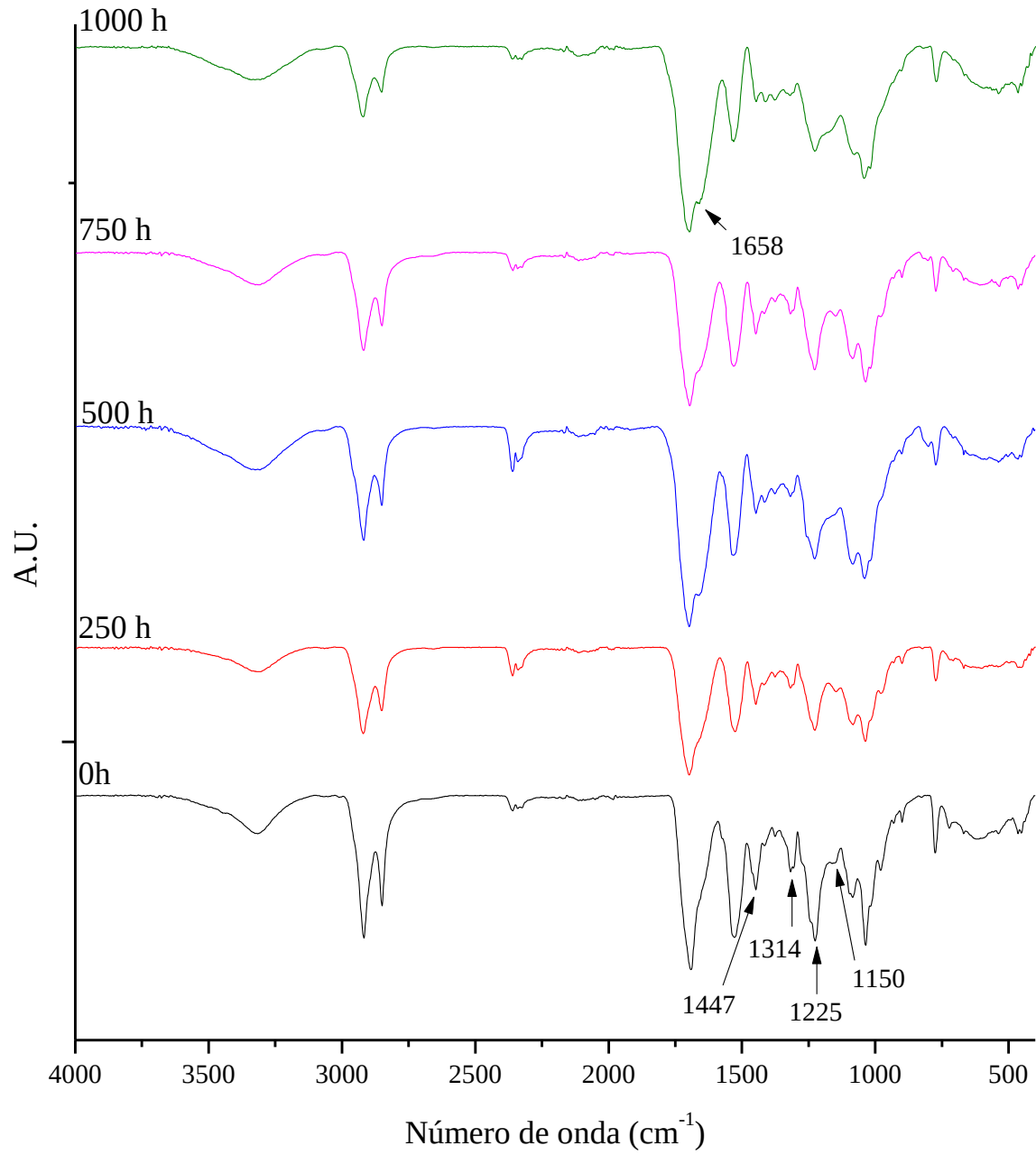


Figura 39. Espectros FT-IR de PU-TH₁₂+AcF envejecido.

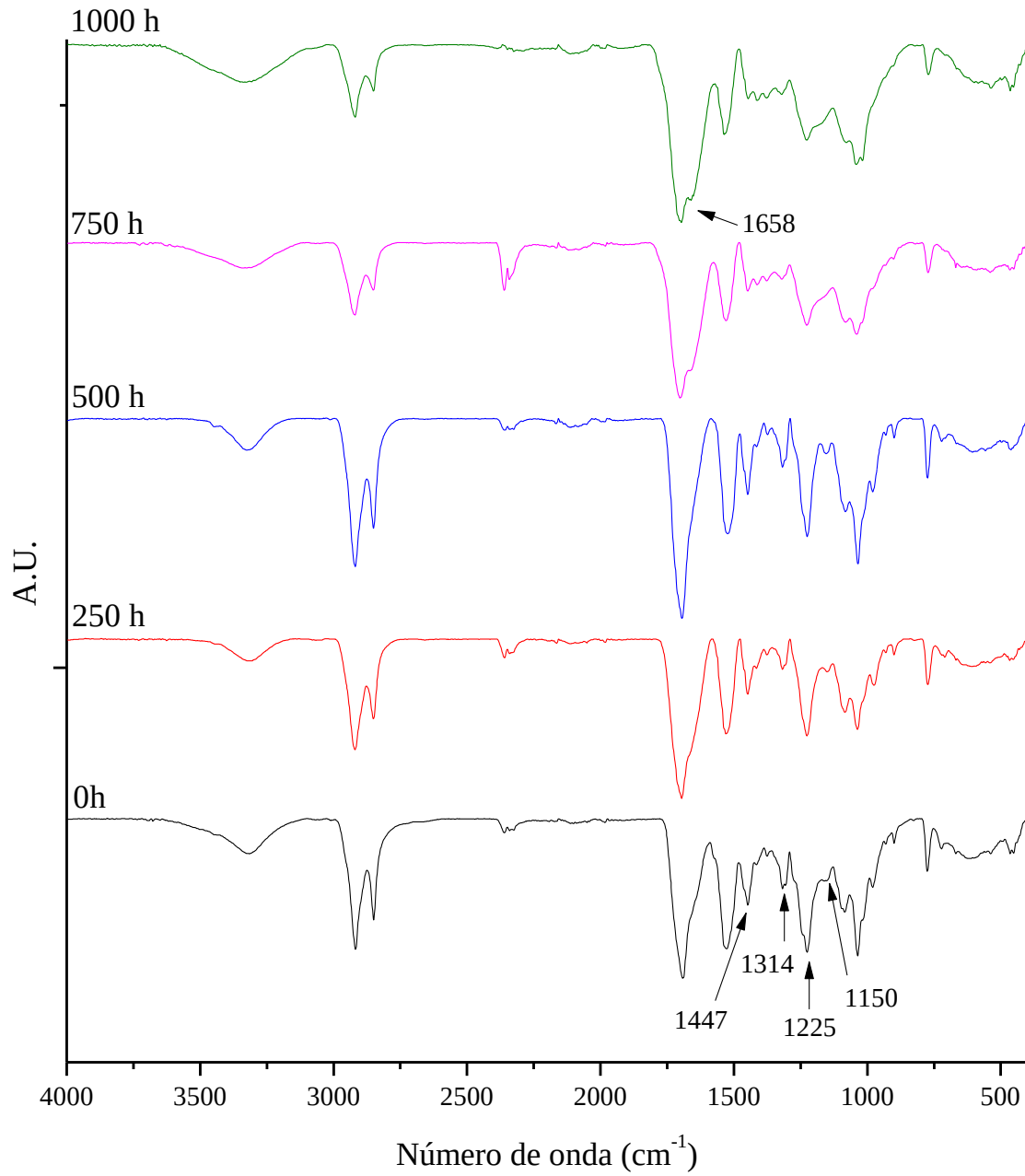


Figura 40. Espectros FT-IR de PU-TH₁₂+AcY envejecido.

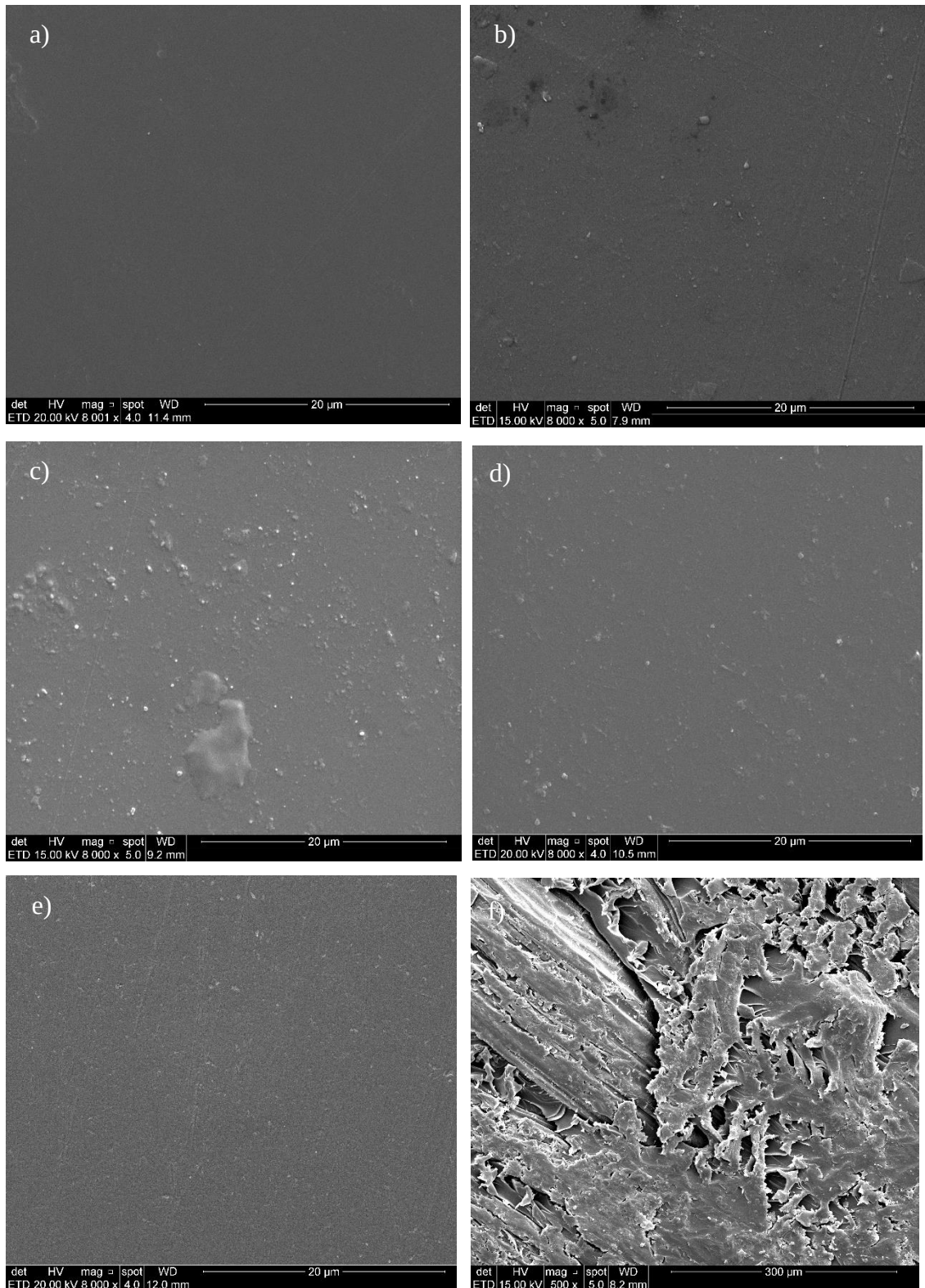


Figura 41. Imágenes SEM a 8000x de materiales compuestos PU-TH₁₂+AcF antes y después del envejecimiento a) 0h, b) 250 h, c) 500h, d) 750, e) 1000h y f) sección de ruptura 1000 h.

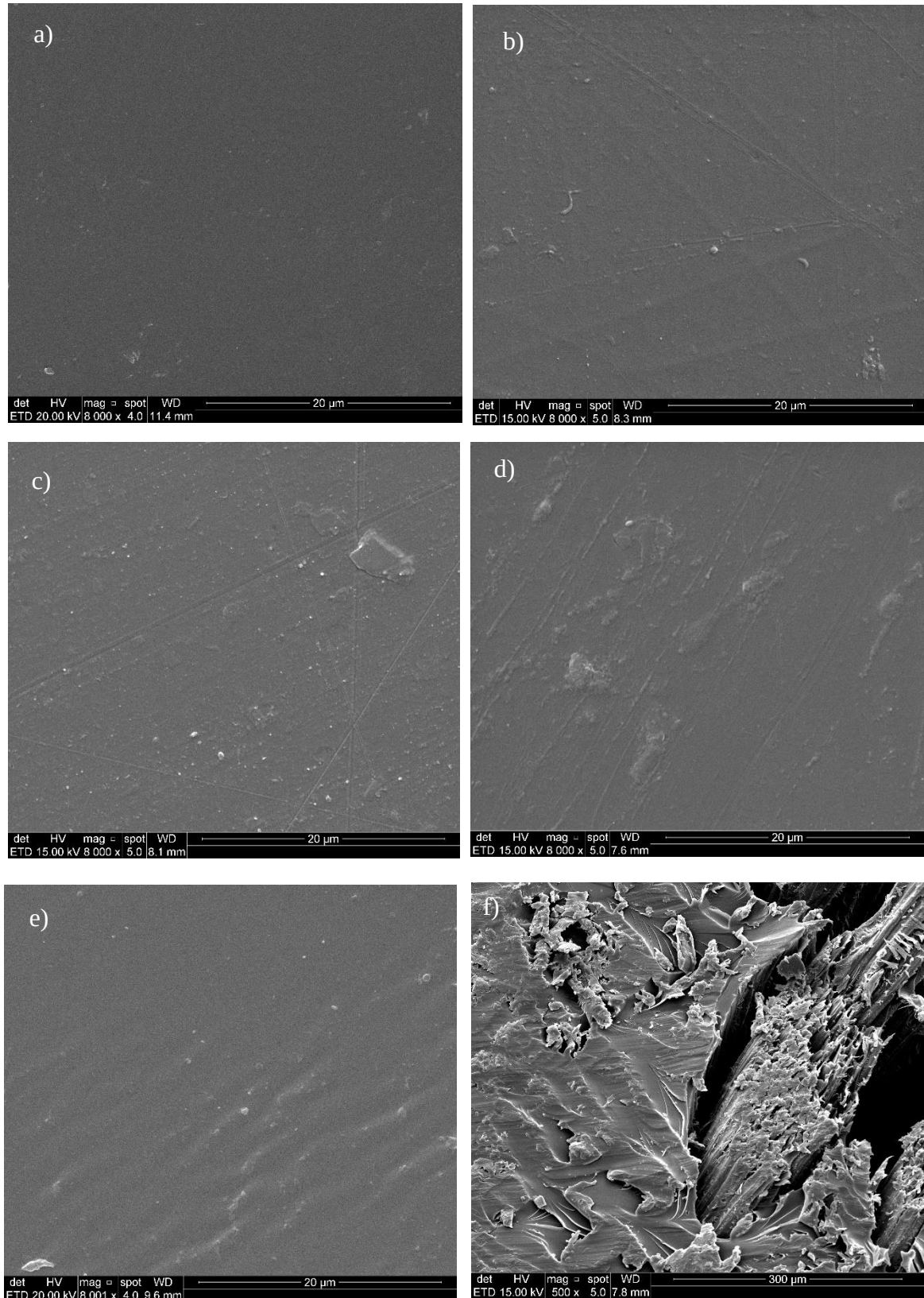


Figura 42. Imágenes SEM a 8000x de materiales compuestos PU-TH₁₂+AcY antes y después del envejecimiento a) 0h, b) 250 h, c) 500h, d) 750, e) 1000h y f) sección de ruptura 1000 h.

La estabilidad térmica de los materiales compuestos disminuyó levemente durante el proceso de envejecimiento realizado durante 1000 h, como se puede ver en los termogramas de la Figura 43 y en la Tabla 24, sin embargo, estos continúan siendo estables por encima de 177°C. Los materiales compuestos con ambos tipos de fibras tienen una alta resistencia a la absorción de humedad, en la etapa inicial, la pérdida de masa correspondiente a la desorción de agua no sobrepasó el 2.13%; a lo largo del tiempo, estos presentaron menores valores de pérdida de peso en esta etapa, entre 0.8 y 1.5 para los obtenidos con fibras de fique y 0.8 y 1.2 para los obtenidos con fibra de yute, lo cual indica que el tipo de fibra no afecta significativamente la absorción de humedad.

Durante la descomposición solo se diferencian dos etapas, la primera corresponde a la descomposición de los segmentos rígidos (enlaces uretano) y la celulosa, y la segunda a la de los segmentos flexibles del PU. Durante el envejecimiento el enlace uretano es el más sensible a la degradación UV, como se observó en los espectros infrarrojo, la ruptura de algunos de estos genera menor estabilidad térmica del material y por lo tanto una menor temperatura inicial de la primera etapa de descomposición (Nicholas et al., 2016).

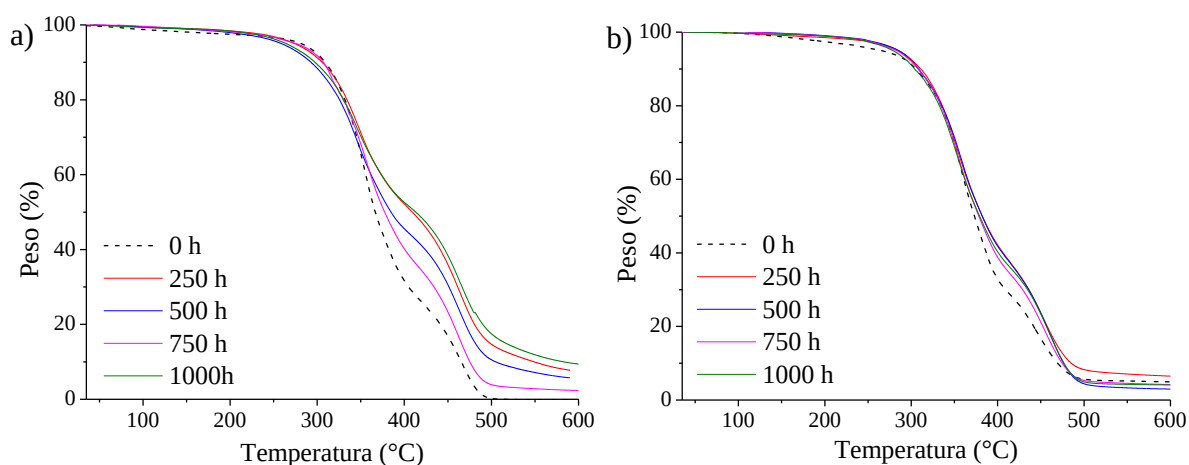


Figura 43. Termogramas de materiales compuestos de PU-TH₁₂ después de envejecimiento con a) AcF y b) AcY.

Tabla 24. Etapas de degradación de PU-TH₁₂ con AcF y AcY después de envejecimiento.

Tiempo (h)	Etapa	PU-TH ₁₂ +AcF			PU-TH ₁₂ +AcY		
		Temperatura (°C)		% Pérdida de masa	Temperatura (°C)		% Pérdida de masa
		Ti	Tf		Ti	Tf	
0	i	50	147	1.51	83	190	2.13
	1	235	376	51.20	217	374	47.27
	2	376	421	19.38	374	414	21.10
	3	421	528	22.50	414	531	23.28
250	i	65	157	0.86	57	179	1.22
	1	201	401	46.65	207	413	60.80
	2	401	560	42.67	413	533	30.30
	r	--	--	7.78	--	--	7.01
500	i	52	177	1.34	71	204	1.08
	1	177	407	54.56	204	412	60.88
	2	407	541	36.33	412	525	34.28
	r	--	--	5.77	--	--	3.31
750	i	62	190	1.52	66	197	1.10
	1	190	413	62.54	197	414	64.95
	2	413	527	32.69	414	527	29.71
	r	--	--	2.15	--	--	4.33
1000	i	65	188	1.14	60	178	0.80
	1	188	404	46.89	178	415	63.17
	2	404	598	42.01	415	534	31.66
	r	--	--	6.95	--	--	4.053

El análisis térmico por DSC permitió identificar que los materiales compuestos después del envejecimiento presentaron solo una Tg, al igual que el material no envejecido, la cual no varió significativamente como se observa en las curvas DSC mostradas en la Figura 44 y en la Tabla 25. Esto indica que la ruptura de los enlaces uretano observada en la superficie, no influyó significativamente en el movimiento de los segmentos rígidos y flexibles, los cuales generan reorganización de las cadenas y dan lugar a la formación de agregados dentro de la estructura polimérica, esto puede originar fuertes separaciones de fase de los segmentos rígidos y flexibles (Ludwick et al., 2008).

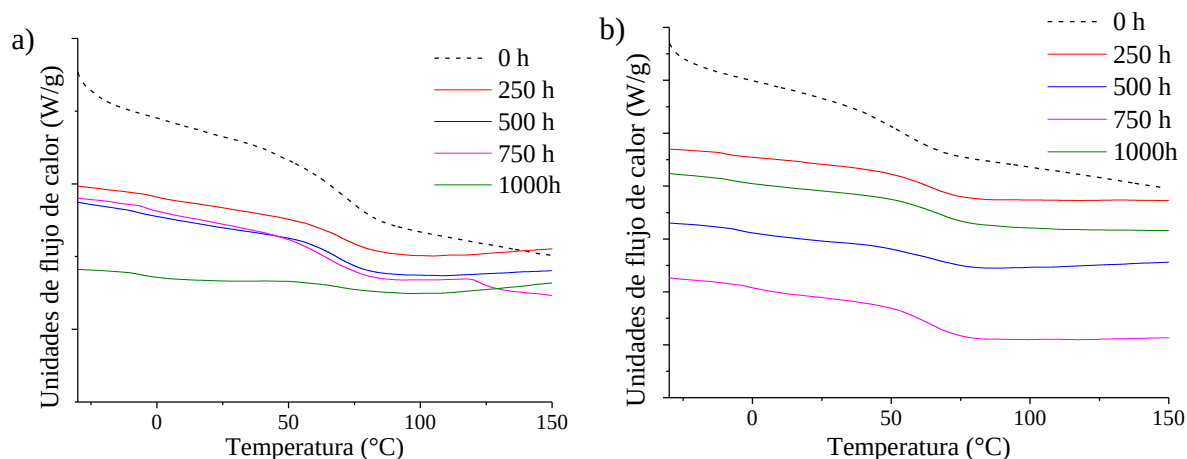


Figura 44. Curvas DSC de materiales compuestos de PU-TH₁₂ después de envejecimiento con a) AcF y b) AcY.

Tabla 25. Temperatura de transición vítrea PU-TH₁₂+AcF y PU-TH₁₂+AcY envejecidos.

Tiempo (h)	T _g , DSC (°C)	
	PU-TH ₁₂ +AcF	PU-TH ₁₂ +AcY
0	66.22	62.88
250	69.24	65.03
500	68.76	65.08
750	64.67	63.58
1000	67.47	68.23

La dureza de los materiales envejecidos aumentó con relación a los de partida mientras que la resistencia a tracción no varió significativamente como se muestra en la Figura 45 y la Tabla 26. Durante el envejecimiento compiten los procesos de ruptura de enlaces y entrecruzamiento, el cual causa incremento en las propiedades mecánicas y la dureza (Buchman, Holdengraber, Dodiuk, & Kenig, 1991). Por lo tanto, aunque hay ruptura de algunos enlaces en la superficie y una leve disminución de la interacción fibra-matriz, estos resultados muestran que al interior

del material se genera entrecruzamiento de las cadenas y que la transferencia de tensión de la matriz a la fibra continúa siendo efectiva.

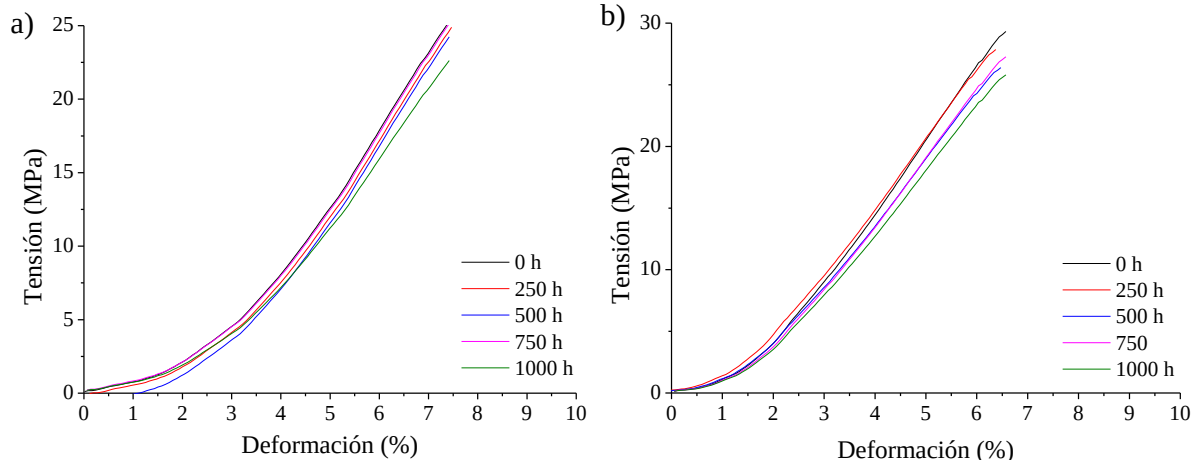


Figura 45. Curvas de tensión-deformación para compuestos envejecidos a) PU-TH₁₂+AcF, b) PU-TH₁₂+AcY.

Tabla 26. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos envejecidos

Muestra	Tiempo (h)	Dureza (shore D)	Módulo Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación máxima (%)
PU-TH ₁₂ +AcF	0	32.2±4.9	560.77	25.44	7.49
	250	51.8±1.9	548.65	24.89	7.46
	500	67.2±2.8	552.61	25.07	7.40
	750	60.1±2.0	533.88	24.22	7.41
	1000	62.3±1.7	499.05	22.64	7.42
PU-TH ₁₂ +AcY	0	33.3±5.6	624.54	29.51	6.64
	250	40.9±1.6	589.20	27.84	6.37
	500	61.2±5.7	558.09	26.37	6.47
	750	68.0±0.8	577.13	27.27	6.57
	1000	62.7±3.0	545.39	25.77	6.58

3.4. Conclusiones

La modificación del aceite de ricino generó un aumento del índice de hidroxilo la cual fue verificada por FT-IR, MS y RMN. Se obtuvieron PUs termorrígidos a partir del CO sin modificar, modificado con TEA y GLY y los diisocianatos HDI y H₁₂MDI. La modificación del CO favoreció la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas de PUs, lo cual incrementó la densidad de entrecruzamiento y generó mayor cantidad de segmentos rígidos. Estos presentaron una estructura amorfa y buena miscibilidad entre las fases rígidas y flexibles. El PU-TH₁₂ sintetizado a partir del CO transesterificado con TEA y el H₁₂MDI presentó la estructura con mayor densidad de entrecruzamiento, los análisis confirmaron esta afirmación ya que este material presentó las mejores propiedades mecánicas y la mayor temperatura de transición vítrea.

Los tratamientos realizados a las fibras hiladas de fique y yute removieron material no celulósico, produjeron modificaciones en su superficie y no alteraron significativamente su estabilidad térmica ni tenacidad. Las fibras de yute presentaron un índice de cristalinidad y estabilidad térmica, levemente mayor al de las fibras de fique, sin embargo, la tenacidad de ambos tipos de fibras fue similar.

Los biocompositos obtenidos con fibras de fique y yute presentaron estructura química similar al PU-TH₁₂, estabilidad térmica hasta 200°C y temperaturas de transición vítrea por encima de 90°C. Dentro de los tratamientos químicos realizados a las fibras de fique y de yute, la acetilación generó una mayor interacción fibra-matriz, siendo las fibras de fique las que presentaron mayor efectividad de refuerzo. La resistencia a tracción de los materiales compuestos con fibras de fique y yute acetiladas fue de 25.44 y 29.51 MPa, lo cual representa un incremento del 93% y 124%, respectivamente, con relación a la matriz PU-TH₁₂, esta

resistencia se encuentra dentro del rango de valores reportados para materiales poliméricos reforzados con fibras naturales similares entre un 10 y 30%. Los materiales obtenidos además presentan buena durabilidad ya que la estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas no variaron significativamente durante el proceso de envejecimiento.

Finalmente, los resultados de este trabajo permiten considerar las fibras de fique hiladas como material de refuerzo para matrices de poliuretano, con un alto potencial para la fabricación de biocompuestos termorrígidos con una amplia variedad de aplicaciones.

4. Espumas de poliuretano y líquidos iónicos para captura de CO₂

4.1. Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero, entre los cuales se encuentran metano (CH₄), óxido de nitrógeno (NO₂) y gases cloro e hidro fluorocarbonados (CFCs y HFCs) (Epa & Change Division, 2017; Oliveira & Bourscheidt, 2017). Las emisiones antropogénicas de CO₂ han crecido significativamente en los últimos años, por lo cual su concentración promedio global en la atmósfera ha aumentado de 340 ppm en el año 1980 a 408 ppm en el 2018, aproximadamente, según la administración nacional oceánica y atmosférica de estados unidos (NOAA, por sus siglas en inglés) (U.S. Department of Commerce National Oceanic & Atmospheric Administration, n.d.). La remoción de CO₂ directamente en la atmósfera presenta un rendimiento bajo debido a los niveles de concentración y presión atmosférica a las que se encuentra. Por lo tanto, las soluciones al problema de la alta concentración de CO₂ en la atmósfera se centran en disminuir su emisión desde fuentes estacionarias de generación como centrales térmicas, refinerías de petróleo, fábricas de cemento y siderúrgicas. En otras industrias como las plantas de procesamiento de gas natural el CO₂ se encuentra como impureza, y durante la producción de amoníaco se genera CO₂ como subproducto, por lo cual sigue siendo necesario estudiar e implementar procesos de remoción (Ramdin, Amplianitis, de Loos, & Vlugt, 2014). En los procesos industriales, generalmente se obtienen mezclas de CO₂ con otros gases como CH₄, N₂, H₂S y C₂H₆, por lo tanto es importante realizar estudios de selectividad el CO₂, el cual una vez separado puede ser utilizado como material de partida en diversas reacciones orgánicas, así como en procesos comerciales e industriales, como por ejemplo, en la de recuperación avanzada de petróleo.

A nivel industrial, el CO₂ se captura principalmente a través de reacción química con aminas, la más utilizada es la monoetanolamina (MEA) por su alta eficiencia y selectividad hacia el CO₂ (Ramdin et al., 2014). Sin embargo, la MEA sufre degradación, contribuye a la corrosión del equipo y exige un alto consumo de energía (Adeosun, Hadri, Goetheer, & Abu-Zahra, 2013). Como alternativa a las aminas, se han estudiado varios materiales entre esos los líquidos iónicos (LIs), los cuales han mostrado resultados prometedores para la captura de CO₂ y su separación de mezclas de gases. Los LIs tienen la ventaja de ser química y térmicamente estables durante los procesos de captura, reutilizables y no contribuir a la corrosión, sin embargo, siguen siendo muy costosos (Aquino et al., 2014b; F.L. Bernard et al., 2016; Ramdin et al., 2014; Y. Zhang, Ji, Xie, & Lu, 2016).

Para facilitar su manejo y disminuir los costos manteniendo su afinidad por el CO₂, los LIs y LIs amino funcionalizados con alta solubilidad de CO₂ se han soportado en matrices sólidas. Entre las matrices más comunes se encuentran la sílice (Ahn, Chung, Pinnau, & Guiver, 2008; Liévano & Díaz, 2016; Mirzaei, Badiei, Mokhtarani, & Sharifi, 2017; Romanos et al., 2014), las zeolitas (B. Liu et al., 2017; Tzialla et al., 2013), la celulosa (Franciele L. Bernard, Rodrigues, et al., 2016) y las membranas con líquidos iónicos soportados (SILMs, por sus siglas en inglés) (J. Albo et al., 2012; Jonathan Albo & Tsuru, 2014; Jonathan Albo, Yoshioka, & Tsuru, 2014; E. Santos et al., 2013; E. Santos, Albo, & Irabien, 2014), poli (líquidos iónicos) (Fang, Luo, & Jiang, 2013; Raja Shahrom, Wilfred, & Taha, 2016; Samadi, Kemmerlin, & Husson, 2010) y compuestos poliméricos (Liang, Gan, & Nancarrow, 2014). Nuestro grupo ha utilizado poliuretano (PU) y fibras de celulosa como soporte de los LIs dado su bajo costo, versatilidad y afinidad por el CO₂ (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016; Fernández, Carreño, Bernard, Ligabue, & Einloft, 2016; Magalhaes et al., 2014; Rojas et al., 2014b). En este reporte de investigación solo se incluirán los resultados obtenidos con los LI

funcionalizados soportados sobre poliuretano. El mayor valor de absorción de CO₂ obtenido ha sido 123 mg de CO₂/g (a 30 bar y 30 °C) para el PU-TAB, un material no poroso (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016). Sin embargo, este valor de adsorción de CO₂ es menor que el obtenido en los procesos industriales más comunes, 360 mg de CO₂/g de MEA (0,5 mol de CO₂ / mol de amina). Estos procesos se realizan a 40 °C y 0,12 bar, utilizando soluciones al 30% de MEA (Adeosun et al., 2013; Yang et al., 2008).

Una opción para superar la capacidad de sorción de CO₂ obtenida hasta ahora, es producir un material poroso como lo es una espuma de poliuretano (PUF, por sus siglas en inglés). Varios tipos espumas de materiales como carbón (Rodríguez & García, 2017), polímeros (Ge, Song, Qin, Wang, & Fan, 2016; Z. Liu, Pudasainee, Liu, & Gupta, 2015) y sílice (Han, Hwang, Kim, Haznedaroglu, & Lee, 2015; Luo, Xiong, Ma, Chang, & Yao, 2014) han mostrado capacidad para la captura de CO₂. Sin embargo, hasta donde sabemos, no hay muchos estudios sobre LIs soportados en espumas para la captura de CO₂. Liu y Sie, 2016 reportaron que líquidos iónicos funcionalizados con aminoácidos (AAILs, por sus siglas en inglés) impregnados en espumas de sílice mesocelulares, mostraron una mejor absorción de CO₂ y una cinética más rápida que los AAILs (S.-H. Liu & Sie, 2016).

Para evaluar la capacidad de captura de CO₂ de LIs soportados en espumas de poliuretano, se desarrollaron nuevos biocompositos a través de inmovilización *in situ* de los LIs [BMIM] [Cl], [BMIM] [BF₄] y [EOHMIM] [Gly] en espumas de poliuretano. Estos LIs basadas en imidazolio (Figura 46) se seleccionaron ya que han demostrado una buena compatibilidad con poliuretano (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016; Fernández et al., 2016; Magalhaes et al., 2014; Rojas et al., 2014b), afinidad por CO₂ (Aquino et al., 2014b; Y. Zhang et al., 2016) y selectividad por el CO₂ frente a otros gases como el metano (CH₄) (Chen, Mutelet, & Jaubert,

2014; Mortazavi-Manesh, Satyro, & Marriott, 2013; Ramdin et al., 2014) además el grupo aminoácido del [EOHMIM] [Gly] han demostrado una alta interacción con el CO₂ (Lv et al., 2016). Se utilizó aceite de ricino (CO, por sus siglas en inglés) como polirol en la síntesis del poliuretano debido a que éste posee grupos hidroxilo disponibles para la formación de enlaces uretano, bajo costo, naturaleza renovable, no es comestible, lo cual no afecta la disponibilidad de alimentos; por estas razones ha sido reportado ampliamente para la obtención de este tipo de polímero (Dave & Patel, 2017b; M. a. Mosiewicki, Dell’Arciprete, Aranguren, & Marcovich, 2009; L. Zhang, Zhang, Hu, & Zhou, 2014). Este capítulo describe la síntesis y la caracterización estructural, morfológica y térmica de estas espumas, así como su evaluación para la captura de CO₂ y las pruebas para determinar la selectividad por el CO₂ frente al CH₄.

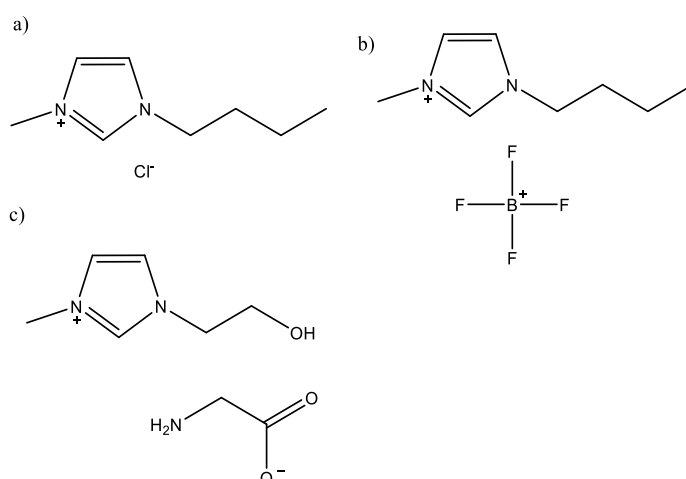


Figura 46. Estructura de los líquidos iónicos empleados. a) [BMIM][Cl], b) [BMIM][BF₄], c) [EOMIM][Gly].

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materiales. Los reactivos empleados en este trabajo y sus especificaciones se encuentran en la Tabla 27. Estos se utilizaron tal como se recibieron de los proveedores comerciales. La glicina y el hidróxido de sodio se utilizaron para obtener el glicinato de sodio; para esto disolvió una cantidad equimolar de ambos reactivos en un matraz usando etanol como solvente; la solución se mantuvo bajo agitación durante 24 horas a 40°C, luego se removió el etanol por calentamiento/vacío.

Tabla 27. Compuestos utilizados para la obtención de PUF/LIs.

Nombre	Abreviatura	Proveedor	Pureza (%p/p)
Aceite de Ricino (<i>Castor Oil</i>)	CO	Laboratorios León ^a	
Aceite de silicona		Ingequímicas ^a	
Hexametileno diisocianato	HDI	Merck	99
Trietanolamina	TEA	AppliChem	99
Dibutiltin dilaurato	DBTDL	Aldrich	95
Cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolio	[BMIM][Cl]	Aldrich	98
Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-metilimidazolio	[BMIM][BF ₄]	Merck	≥99
1-Metilimidazol		Merck	≥99
2-Cloroetanol		Merck	≥99
Glicinato		Merck	≥99
Hidróxido de Sodio	NaOH	Merck	>90
Glicinato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio	[EOHMIM][Gly]	Sintetizado	

^aMercado local, Bucaramanga, Colombia.

Se sintetizó el líquido iónico [EOHMIM] [Gly] siguiendo el procedimiento reportado por B. Lv et al. (Lv et al., 2015). Para esto se adicionó gota a gota el 2-cloroetanol (0.6 mol) a un matraz de tres bocas que contenía el 1-metilimidazol (0.5 mol), el cual estaba equipado con un condensador, una termocupla y una entrada y salida de nitrógeno. La reacción se realizó en

atmósfera inerte, bajo agitación constante a 80°C durante 24 horas. Posteriormente, se evaporaron los materiales de partida sin reaccionar durante 2 horas a 70°C; el producto obtenido se enfrió en un baño de hielo para inducir la cristalización, se purificó por extracción con acetato de etilo y se secó al vacío durante 48 horas. A este producto se le adicionó glicinato de sodio en relación equimolar y se agitó a 0°C en baño de hielo durante 12 horas para obtener el [EOMIM][Gly]. Se filtró el glicinato de sodio sin reaccionar y se lavó el [EOMIM][Gly] con metanol/acetato de etilo. Finalmente, el [EOMIM][Gly] se introdujo en baño de hielo y se secó al vacío.

4.2.2. Preparación de espumas PUF/LIs. Las espumas de poliuretano con líquidos iónicos (PUF/LIs) se obtuvieron adicionando a un beaker de vidrio el TCO (1.5 mmol) y diferentes cantidades de los LIs [BMIM][Cl], [BMIM][BF₄] o [EOHMIM][Gly] como se especifica en la Tabla 28. La cantidad de LIs se aumentó progresivamente hasta llegar a la capacidad máxima que la espuma pudo soportar sin colapsar. A continuación, se agregó DBTDL (0,1%) como catalizador, agua (0,5%) como agente espumante y aceite de silicona (3%) como agente estabilizante; la mezcla se agitó usando un agitador magnético durante 30 min para homogenizarla completamente.

Finalmente, a esta mezcla se le añadió HDI (2,4 mmol) y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 20 segundos, se retiró el agitador magnético y se dejó que la espuma creciera lo cual se demoró aproximadamente 5 minutos. Se dejó curar a temperatura ambiente durante 12 horas y se retiró del vaso. En el caso de la espuma con [BMIM][BF₄], el pH de la mezcla antes y después de la adición de agua fue igual a 8, luego dada la baja cantidad de agua añadida y la velocidad de reacción, la posible hidrólisis de [BMIM][BF₄] se considera insignificante.

Tabla 28. Composición de espumas de poliuretano con líquidos iónicos.

Muestra	Líquido Iónico	Cantidad LI (%p/p) ^a
PUF	--	--
PUF CCl 10	BMIM Cl	10
PUF CCl 15	BMIM Cl	15
PUF CCl 20	BMIM Cl	20
PUF CBF ₄ 10	BMIM BF ₄	10
PUF CBF ₄ 20	BMIM BF ₄	20
PUF CBF ₄ 30	BMIM BF ₄	30
PUF CBF ₄ 40	BMIM BF ₄	40
PUF CBF ₄ 50	BMIM BF ₄	50
PUF CGly 20	EOHMIM Gly	20
PUF CGly 30	EOHMIM Gly	30
PUF CGly 40	EOHMIM Gly	40

^a Este porcentaje es sobre la masa de TCO + HDI

4.2.3. Caracterización de materiales compuestos PUF/LIs. La elucidación estructural del PUF y PUF/LIs se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) usando el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 en modo ATR, y mediante resonancia magnética nuclear (RMN) en un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz, usando DMSO-d₆ como solvente. La composición superficial de PUF/LIs se determinó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) mediante el análisis de los espectros superficiales y de alta resolución, registrada en una plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno

(SPECS (Alemania)). Se utilizó un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD y una fuente de rayos X monocromática Al K α a 200 W (FOCUS 500) para las mediciones. La energía de paso del analizador hemisférico fue de 100 eV y 60 eV para espectros superficiales y de alta resolución, respectivamente. La compensación de carga superficial se monitoreó con un Flood Gun (dispositivo FG 15/40-PS FG500) operado a 58 μ A y 2 eV. El análisis de espectros y el ajuste de la curva se realizó en el software CasaXPS, usando la posición de la señal C-C a 285 eV como referencia (Penoff, Schreiner, Oyanguren, & Montemartini, 2012).

La morfología de las espumas se determinó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) utilizando el equipo Inspect F50 (FEI Instruments) en el modo de electrones secundarios. La densidad aparente de PUF/LIs se calculó de acuerdo con la norma ASTM D3574-11, mediante la determinación del peso ($\pm$ 0,001 g) y el volumen ($\pm$ 0,01 mm) de una muestra cúbica. La estabilidad térmica de PUF y PUF/LIs se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés); los análisis se realizaron en atmósfera de nitrógeno, desde 35 hasta 600 °C, a una tasa de calentamiento de 20 °C/min en un equipo SDT-Q600 (TA Instruments).

La temperatura de transición vítrea se determinó mediante análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en un rango de -90 °C a 200 °C, y una tasa de calentamiento de 10 °C/min en un equipo DSC-Q20 (TA Instruments). Se realizaron pruebas de resistencia a tracción (curvas de tensión deformación) a 25 °C con una tasa de fuerza de tracción de 1 N/min, usando probetas de forma rectangular (12 $\times$ 7 $\times$ 0,15 mm) en un equipo DMTA (Q800, TA Instruments).

4.2.4. Ensayos de captura de CO₂. Las pruebas de captura de CO₂ se realizaron en la Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul de Brasil, empleando el sistema de sorción de doble cámara mostrado en la Figura 47. Este consiste en una cámara (donde se introduce el gas) conectada por una válvula a la cámara donde se encuentra la muestra. Este sistema de acero inoxidable está equipado con medidor de presión y de temperatura, y válvulas para controlar la entrada y salida de gas del sistema.

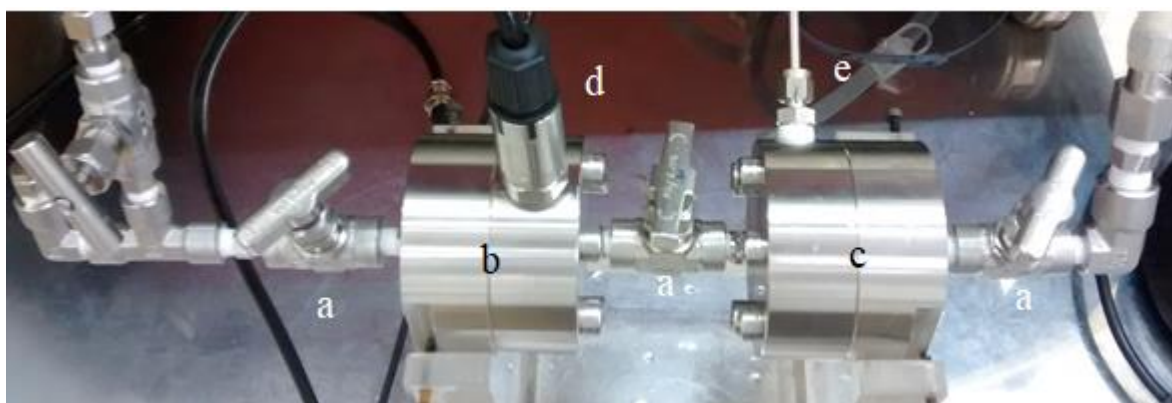


Figura 47. Sistema de sorción de doble cámara. a) válvulas, b) cámara porta-gas, c) cámara porta-muestra, d) medidor de presión y e) medidor de temperatura.

Previo al análisis, las muestras fueron introducidas en un desecador conectado a una bomba de vacío durante 6 horas para remover humedad y posibles gases adsorbidos. Una vez retiradas del desecador, se introdujeron inmediatamente en la cámara porta muestra, la cual se conectó a una bomba de vacío durante una hora para garantizar la desgasificación tanto de la muestra como del sistema. Luego, la cámara porta gas se presurizó con CO₂ (air liquids/99.998%) entre 4 y 30 bar. El sistema se introdujo en un baño de agua a 25 °C y una vez equilibrada la presión y la temperatura, se abrió la válvula para poner en contacto el gas de la cámara 1 con la muestra en la cámara 2.

El gas dentro del sistema presentó la mayor caída de presión durante los primeros 5 minutos, sin embargo, se dejó durante 1 h en las mismas condiciones para garantizar que el sistema alcanzara el equilibrio termodinámico. Después de este tiempo no se observaron más variaciones de presión y el sistema fue despresurizado. Una vez realizados los ensayos de captura, se realizaron pruebas de reutilización mediante seis ciclos de sorción/desorción, con una presión inicial de CO₂ de 25 bar. Entre cada ciclo, el sistema fue despresurizado y conectado a una bomba de vacío durante 1 h para asegurar la eliminación del gas capturado.

Este sistema se basa en la técnica de caída de presión, la cual asume que la disminución de presión se debe a la sorción del gas por parte de la muestra; en el equilibrio, al gas que no fue adsorbido, se le denomina gas en la “fase gaseosa” y al que fue adsorbido en “fase muestra” (Koros & Paul, 1976). El sistema doble cámara permite conocer la presión inicial de CO₂ en la cámara porta-gas, así como la presión final de este en la cámara porta muestra, ya que en el equilibrio, la presión en ambas cámaras es igual (Koros & Paul, 1976). El número de moles de CO₂ iniciales y finales se calculó a partir de la presión inicial y final medida en el sistema de sorción de doble cámara, utilizando las expresiones mostradas en la Ecuación 7 (Richards, 2001).

$$n_{CO_2\ 1} = \frac{p_i V_{gc}}{Z_{(p_i, T_i)} R \cdot T_i} \quad n_{CO_2\ 1+2} = \frac{p_{eq} (V_t - V_s)}{Z_{(p_{eq}, T_{eq})} R T_{eq}}$$

Ecuación 7 Cálculo del número de moles de CO₂ iniciales y finales de CO₂

Donde, $n_{CO_2\ 1}$ es el número de moles de CO₂ en la cámara porta-gas, $n_{CO_2\ 1+2}$ el número de moles de CO₂ totales en el sistema, es decir en la cámara porta-gas y la cámara porta muestra, V_{gc} es el volumen de la cámara porta-gas, p_i y T_i son presión y temperatura iniciales en la cámara porta-gas; p_{eq} y T_{eq} son presión y temperatura en equilibrio. V_t es el volumen total de la celda de sorción, V_s es el volumen ocupado por la muestra, y Z es el factor de

compresibilidad, los cuales fueron calculados para cada presión y temperatura usando la Ecuación 8 (Richards, 2001).

$$Z = \frac{P \times V_m}{R \times T}$$

Ecuación 8 Cálculo del factor de compresibilidad

Donde P es la presión del gas (*pi o peq*), R la constante de los gases ideales, T la temperatura (*Ti o Teq*), *V_m* el volumen molar del gas, los cuales fueron reportados por Span Wagner para el CO₂ a diferentes presiones y temperaturas (Span & Wagner, 1996). La cantidad de CO₂ absorbido en la fase sólida, es decir, en la muestra, se calculó como la diferencia entre la cantidad inicial de gas y la cantidad de gas restante en la fase gaseosa de acuerdo con la Ecuación 9. La capacidad de sorción de las muestras se calculó utilizando la Ecuación 10.

$$n_{CO_2 \text{ muestra}} = n_{CO_2 \text{ iniciales}} - n_{CO_2 \text{ finales(fase gaseosa)}}$$

Ecuación 9. Cálculo de moles de CO₂ adsorbidas por los materiales compuestos

$$\frac{mg \text{ CO}_2}{g} = \frac{(n_{CO_2} * 44 \text{ g/mol}) * 1000}{g \text{ muestra}}$$

Ecuación 10. Capacidad de sorción de CO₂ de los materiales compuestos PUF/LIs.

4.2.5. Ensayos de selectividad CO₂/CH₄. El sistema descrito anteriormente se usó también para llevar a cabo pruebas de selectividad de CO₂/CH₄ a 25 °C y 40 bar, usando una mezcla estándar con 35-mol% de CO₂ y 65-mol% CH₄; esta composición se utilizó por ser de interés industrial. El número de moles totales de la mezcla al inicio y en el equilibrio se calcularon usando la misma expresión de la Ecuación 7. El factor de compresibilidad de la mezcla *Z_{mix}* se calculó como: $Z_{mix} = \sum_{i=1}^n y_i Z_i$ de acuerdo con Ríos et al., donde *y_i* es la

fracción molar de cada gas en la fase gaseosa (Rios et al., 2013). Para conocer estas fracciones, se tomó cuidadosamente una muestra del gas no adsorbido en la cámara porta muestra y se determinó su composición por cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés), usando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2014 con detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés). Una vez conocida la composición de la mezcla no adsorbida, se calculó la fracción molar de CO_2 en la fase muestra, usando las expresiones mostradas en la Ecuación 11 (Azimi & Mirzaei, 2016).

$$n_i = n_{fg} + n_{fm}$$

$$n_i Y_{CH_4 i} = n_{fg} Y_{CH_4} + n_{fm} X_{CO_2}$$

Ecuación 11. Cálculo de la fracción molar de los gases CO_2 y CH_4 en la mezcla.

Donde n_i es el número total de moles iniciales de la mezcla CO_2/CH_4 , n_{fg} es el número total de moles en la fase gaseosa, n_{fm} el número total de moles en la fase muestra, $Y_{CH_4 i}$ la fracción molar de CH_4 en la mezcla inicial, Y_{CH_4} es la fracción de metano en la fase gaseosa (determinada por GC), y X_{CO_2} la fracción molar de CO_2 en la fase muestra. La selectividad se calculó utilizando la Ecuación 12, de acuerdo con Azimi y Mirzaei (Azimi & Mirzaei, 2016). Esta tiene un valor adimensional y cuanto mayor sea, más selectivo es el material.

$$S = \frac{X_{CO_2}/Y_{CO_2}}{X_{CH_4}/Y_{CH_4}}$$

Ecuación 12. Cálculo de selectividad del material por el CO_2 .

Donde X_{CO_2} y X_{CH_4} son fracciones molares de CO_2 y CH_4 en la fase muestra e Y_{CO_2} y Y_{CH_4} son las fracciones molares de CO_2 y CH_4 en la fase gaseosa, respectivamente.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Caracterización del líquido iónico [EOMIM][Gly]. El análisis de los espectros y el termograma mostrados en la Figura 48 para el [EOMIM][Gly] permitió corroborar que se sintetizó este líquido iónico. En estos espectros se identificaron señales correspondientes tanto al anión como al catión las cuales se encuentran en la Tabla 29 y Tabla 30 con sus respectivas asignaciones (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2016; Fischer, Cao, Cox, & Francis, 2005). En el termograma se observó que la descomposición del LI ocurre en sola etapa entre 230-333°C. Estos resultados coinciden con los reportados por B. Lv et al, 2016 (Lv et al., 2016).

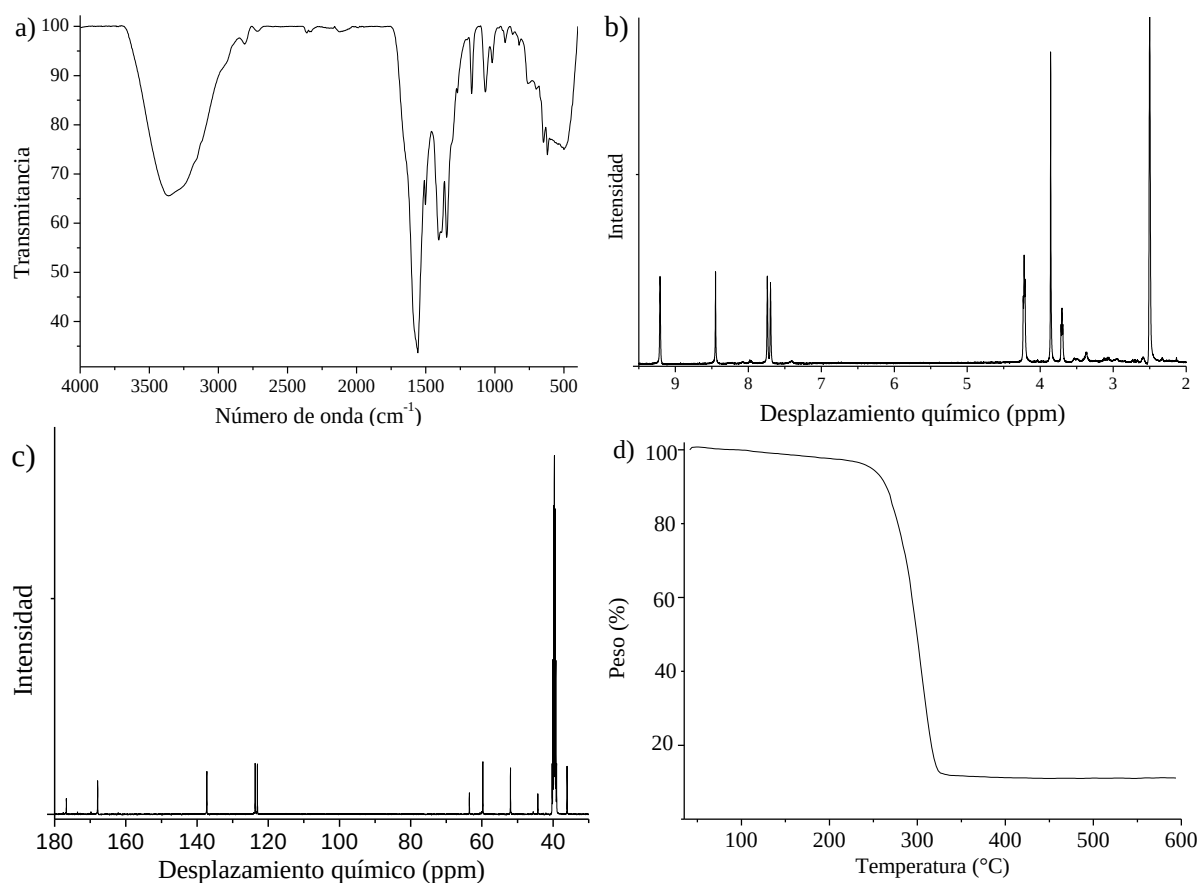


Figura 48. Espectros a) FT-IR, b) ¹H-RMN y c) ¹³C-RMN y termograma d) TGA, del [EOMIM][Gly].

Tabla 29. Asignación de las señales FT-IR de [EOMIM][Gly].

Asignación	número de onda (cm ⁻¹)
N-H, O-H	3361-3256
C-H estiramiento asimétrico (CH ₃ , CH ₂)	2935
C-H estiramiento simétrico (CH ₃ , CH ₂)	2808
C=O estiramiento antisimétrico y	1588-1654
C=C estiramiento (anillo imidazol)	
N=C-N estiramiento (anillo imidazol)	1557
NH ₂ deformación (anión glicinato)	1503
COO ⁻ estiramiento simétrico (anión glicinato)	1405
CONH (H enlace) estiramiento asimétrico	1384
CH ₃ , CH ₂ flexión	1348
CH ₂ deformación	1270
C-H deformación (anillo imidazol)	1167
C-O estiramiento (CH ₂ -OH)	1067
C-O estiramiento (CH ₂ -OH)	1018
CN, CC estiramiento (anión glicinato)	927
CH ₂ , NH ₂ , deformación (anión glicinato)	871
COO ⁻ deformación (anión glicinato)	825
C-H, N-H deformación	702 763
Flexión asimétrica del anillo, CH ₂ (N), CH ₃ (N) CN estiramiento	648
O-CO deformación en el plano (COO ⁻)	619

Tabla 30. Asignación señales ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de [EOMIM][Gly] (400 MHz, DMSO- d_6).

^1H – RMN		^{13}C - RMN	
Asignación	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	Desplazamiento químico (ppm)
1H, s, NCHN	9.21	NCHN	137.12
2H, s, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	8.45	CH_3NCHCHN	123.56
1H, m, CH_3NCHCHN	7.74	CH_3NCHCHN	122.92
1H, m, CH_3NCHCHN	7.70	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	51.84
2H, t, J=4 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4.22	NCH_3	35.95
3H, s, NCH_3	3.86	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	59.6
2H, m, J=4 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3.70	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	44.16
2H, s, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	3.36	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	167.79
1H, s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.33		

4.3.2. Caracterización estructural y morfológica de PUF/LI. Las espumas PUF y PUF/LIs tuvieron un crecimiento uniforme, el líquido iónico quedó distribuido homogéneamente y no fue posible diferenciarlo a simple vista como se muestra, a manera de ejemplo, en la imagen fotográfica (Figura 49) de la espuma PUF BF_4 50.


 Figura 49. Imagen fotográfica de PUF CBF₄ 50.

El análisis por espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de PUF y PUF/LIs confirmó la formación de espumas de poliuretano y evidenció que los LIs se encuentran físicamente soportados interaccionando con la matriz principalmente a través puentes de hidrógeno. Los espectros infrarrojos de PUF, PUF/LIs y su comparación con los espectros de los LIs de partida se muestran en la Figura 50. Las señales con sus respectivas asignaciones se encuentran en la Tabla 31 y Tabla 32 (Carriço, Fraga, & Pasa, 2016; Dave & Patel, 2017b; Heimer, Del Sesto, Meng, Wilkes, & Carper, 2006).

El espectro infrarrojo de PUF muestra las señales provenientes del poliol y del isocianato, así como la señales del grupo uretano formado; en la señal del carbonilo del grupo uretano se observan dos bandas superpuestas a 1720 cm^{-1} y 1690 cm^{-1} , esta última se debe a la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares entre los átomos de oxígeno del carbonilo y los hidrógenos del grupo uretano, esto genera una estructura reticulada y un desplazamiento de la señal del carbonilo hacia menores números de onda como se discutió en la sección anterior (Clemitsen, 2015).

Para la espuma con [BMIM][Cl] fue posible observar tanto las señales del PU como las señales características del anillo imidazol (Dharaskar, Varma, Shende, Yoo, & Wasewar, 2013). Para las espumas con [BMIM][BF₄], además de las señales del catión imidazol, también se observaron las señales correspondientes al estiramiento simétrico y vibración de tijeras del anión BF₄⁻ a 750 cm^{-1} y 513 cm^{-1} , respectivamente (Dharaskar et al., 2016). En el material compuesto con 40% de [EOMIM][Gly], fue posible observar a 1537 cm^{-1} una banda ancha, que corresponde a la superposición de la vibración de estiramiento del enlace C=C del anillo de imidazol y la señal del grupo uretano C-NH (Kumar, Rai, Singh, & Rai, 2005; Lv et al., 2016).

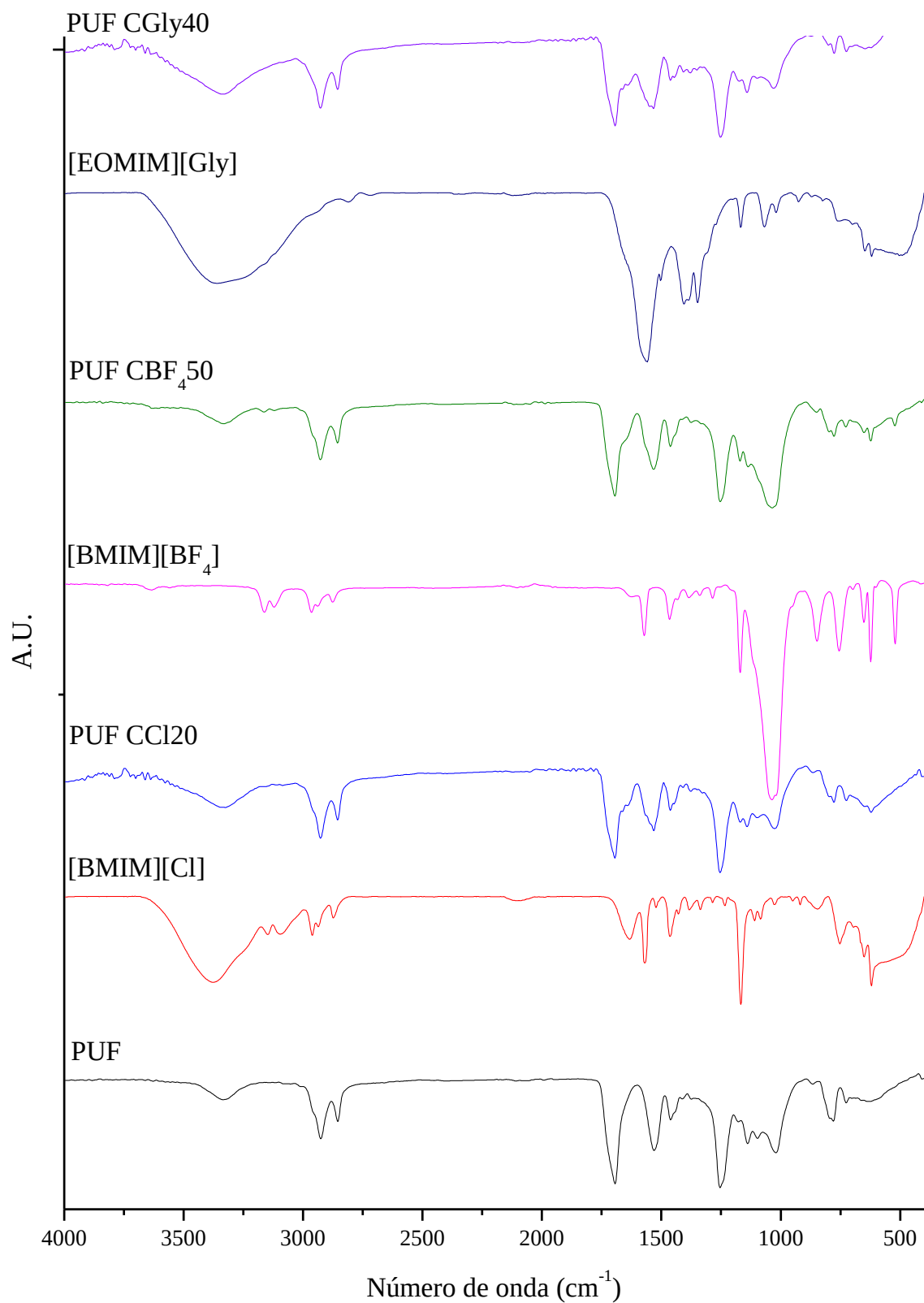


Figura 50. Espectros FT-IR ATR de LIs, PUF y PUF/LIs.

Tabla 31. Asignación de las señales FT-IR de PUF y PUF/LIs (número de onda, cm^{-1}).

Asignación	PUF	PUF	PUF	PUF
		CCl20	CBF450	CGly40
N-H estiramiento del grupo uretano	3330	3330	3333	3338
CH ₂ , CH ₃ , estiramiento asimétrico	2921	2921	2927	2929
CH ₂ , CH ₃ , estiramiento simétrico	2850	2850	2855	2850
C=O estiramiento	1693	1696	1694	1693
C=C estiramiento vibración		1661	1671	1661
C=C, C=N Imidazol		1638	1641	1637
Anillo Imidazol C=C estiramiento vibración		1568	1601	1537
N-H flexión del grupo uretano	1530	1530	1532	
CH ₂ deformación	1458	1463	1462	1460
C-H vibración de CH ₂ , CH ₃			1439	1444
C=C, C=N vibración en el plano		1409	1410	1402
ONH (H enlace) estiramiento asimétrico	1374	1377	1375	1377
CH ₃ , CH ₂ flexión			1335	1349
C-N	1258	1253	1253	1250
C-H imidazol - deformación		1170	1170	1173
CH ₃ flexión	1143	1141	1139	1141
C-N, C-O estiramiento	1093	1097	1096	1099
C-O-C estiramiento	1021	1024	1034	1030
C-N vibración de estiramiento		867	849	870
C-H deformación vibración fuera del plano		797	798	800
Ester C-O, estiramiento asimétrico	784	778	777	775
Ester C-O, estiramiento simétrico	719	723	727	724
Flexión asimétrica del anillo, CH ₂ (N), CH ₃ (N)	634	621	623	638
CN estiramiento				

En las espumas con líquidos iónicos se presentó un desplazamiento de las señales -NH del grupo uretano (Tabla 32). Esto se debe probablemente a la formación de puentes de hidrógeno entre estos protones y los aniones provenientes del LI.

Tabla 32. Señales FT-IR de los materiales compuestos PUF/LIs (número de onda, cm^{-1})

PUF	PUF CGly20	PUF CGly30	PUF CGly40	PUF CCl10	PUF CCl15	PUF CCl20
3330.75	3336.2	3336.4	3338.3	3332.6	3334.9	3335.4
	1661.7	1660.8	1659.0	1661.5	1663.7	1663.6
	1641.7	1638.9	1634.3	1644.6	1641.6	1641.1
	1562.2	1551.1	1553.1	1553.1	1550.8	1550.4
PUF	PUF CBF ₄ 10	PUF CBF ₄ 20	PUF CBF ₄ 30	PUF CBF ₄ 40	PUF CBF ₄ 50	
3330.75	3331.1	3331.5	3332.0	3332.3	3332.9	
	1643.7	1643.7	1643.3	1643.0	1642.5	
	1572.0	1570.2	1570.2	1568.9	1570.8	

Los espectros ^1H -RMN de PUF y PUF/LIs se encuentran en la Figura 51 y la asignación de sus respectivas señales en la Tabla 33. En el espectro de PUF se observan las señales de los protones provenientes del poliol y del HDI y las de los protones cercanos al grupo uretano formado con los tipos de hidroxilos disponibles ($\text{NH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$ y $\text{NH-CO-O-CH-}(\text{CH}_2)_2\text{-}$). Además, se observan tres señales correspondientes al grupo N-H, las señales en 7.57 y 7.64 ppm son atribuidas al N-H libre mientras que la de 8.14 ppm se asignan a la formación de puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo C=O (Lu, Wang, & Wu, 1993), confirmando lo observado por espectroscopia infrarroja.

En los espectros ^1H -RMN de PUF/LIs se observan las señales correspondientes a los protones de los LIs con mayor intensidad que las del PU, debido a la baja solubilidad del PU en DMSO. Las señales de los protones $\text{CH}_3\text{-N-CH-CH-N}$ del anillo imidazol presentaron un

corrimiento hacia mayor desplazamiento químico con relación al líquido iónico puro, atribuida a la interacción a través de puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo del PU.

En estos espectros se observaron corrimientos hacia mayor desplazamiento de las señales correspondientes al N-H libre, además, el área de la señal alrededor de 8.14 ppm, atribuida a la formación de puentes de hidrógeno entre el N-H y el C=O, disminuye de 0.53 en el PUF a 0.06 en PUF CCl 20, 0.10 en PUF CBF₄ 50 y 0.01 en PUF CGly 40, tomando como referencia un área de 3 para la señal alrededor de 0.83 ppm correspondiente al CH₃ del PU. Esto se debe a que el catión del LI es atraído por el grupo carbonilo electronegativo, generando un espaciamiento entre las cadenas y una disminución de los puentes de hidrógeno entre estas. Esto coincide con el comportamiento observado en los espectros infrarrojo y comprueba que el LI interacciona a través de puentes de hidrógeno con la matriz polimérica.

En el espectro ¹H-RMN de las espumas PUF CBF₄ 50 se observan dos señales adicionales de baja intensidad en 7.36 y 7.43 ppm, esto se debe a la variación del ambiente químico de los protones N-H a consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno con los aniones BF₄⁻ (Pinkert, Marsh, Pang, & Staiger, 2009). En el espectro ¹H-RMN de las espumas con PUF CGly40 se observa la señal de los protones del anión glicinato (NH₂CH₂COO⁻) en 8.40 ppm, la cual también se encontró en el LI puro (Tabla 30) y dos nuevas señales en 5.55 y 6.25 ppm atribuidas a protones tipo urea CH₂-NH-COO-NH- formado entre el grupo amino del anión y el diisocianato.

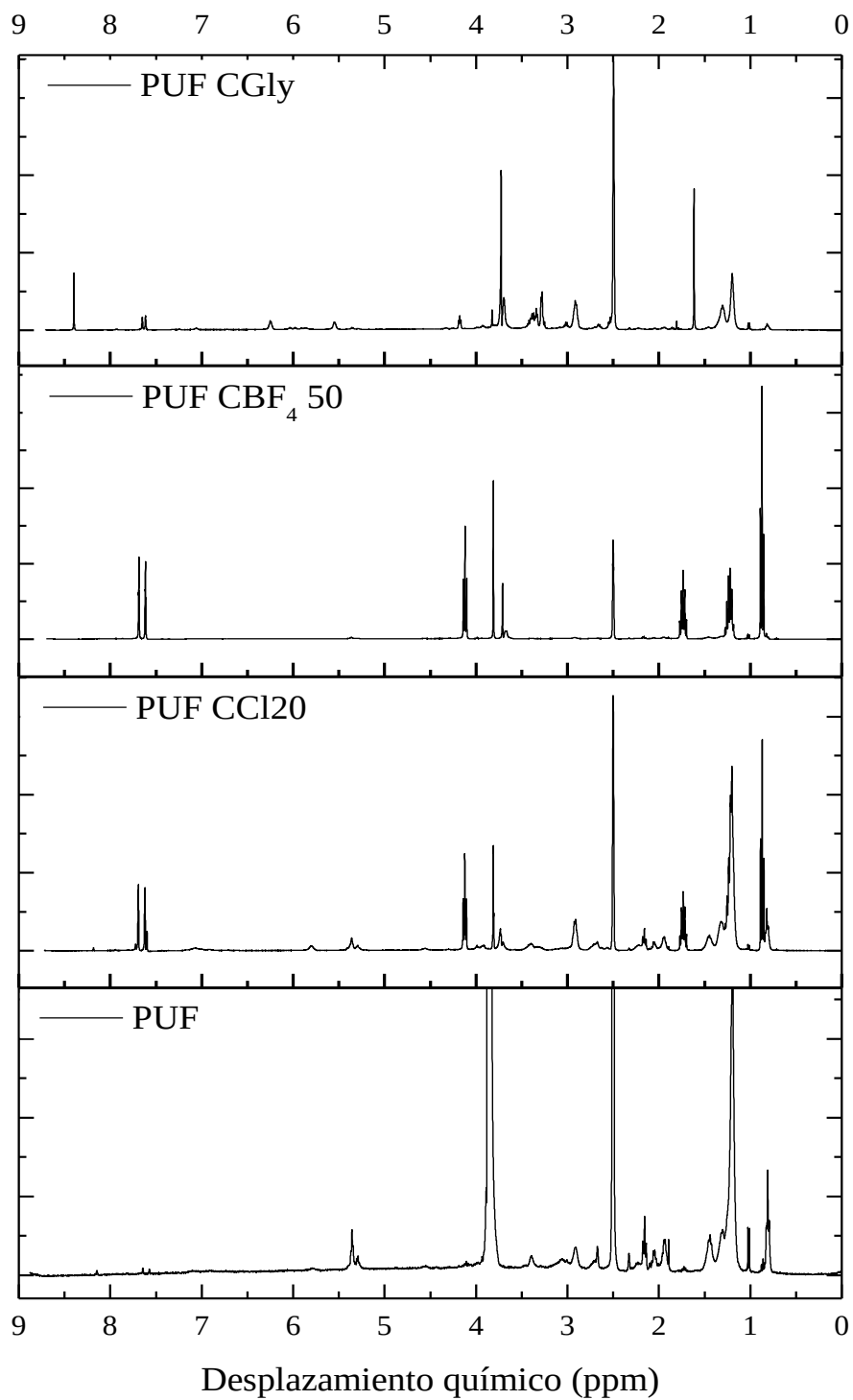


Figura 51. Espectros ^1H -RMN de PUFs y PUF/LIs.

Tabla 33. Asignación de las señales de los espectros ^1H -RMN de PUFs y PUF/LIs.

Asignación	Desplazamiento químico (ppm)			
	PUF	PUF CCl ₂ 0	PUF CBF ₄ 50	PUF CGly40
$\text{CH}_3\text{-CH}_2$	0.83 (t)	0.82 (t)	0.80 (m)	0.85(m)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ y $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	1.19 (m)	1.24 (m) ^a	1.22 (m)	1.20(m)
$\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$, de HDI	1.30 (m)	1.32 (m)	1.30 (m)	1.28(m)
$\text{CH}_2\text{-CH(O-)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	1.45 (m)	1.45(m)	1.45 (m)	1.46 (m)
$\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ de HDI	1.92 (m)	1.95 (m)	1.92 (m)	1.96 (m)
$\text{CH}_2\text{-CH(O-)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	2.05 (q)	2.05 (m)	2.08 (m)	2.06 (m)
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$	2.16 (t)	2.16 (t)	2.16 (t)	2.24 (m)
$\text{CH}_2\text{-CH(O-)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	2.31 (m)	2.33 (m)	2.33 (m)	2.33 (m)
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}$	2.69 (m)	2.69 (m)	2.67 (t)	2.65 (m)
$\text{NH-CH}_2\text{-}$, de HDI	2.91 (m)	2.92 (m)	2.91 (m)	2.91 (m)
$\text{NH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$	3.39 (m)	3.41 (m)	3.40 (m)	3.38 (m)
$\text{NH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$				
$\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO}$	3.88 (m)	3.73 (m)	3.71 (m)	3.70 (m)
$\text{NH-CO-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2$				
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	5.30 (m)	5.30 (m)	5.30 (m)	5.30 (m)
$\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	5.36 (m)	5.36 (m)	5.36 (m)	5.36 (m)
NH Uretano	7.57 (s)	7.60 (s)	7.87 (s)	7.25 (s)
NH Uretano	7.64 (s)	7.72 (s)	7.94 (s)	7.32 (s)
NH Uretano	8.14 (s)	8.18 (s)	8.12 (s)	7.93 (s)
$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de BMIM	--	0.87 (t)	0.87 (t)	--
$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de BMIM	--	1.24 (m) ^a	1.22 (m)	--
$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de BMIM	--	1.73 (qui)	1.74 (qui)	--
N-CH_3	--	3.96 (s) ^b	3.99 (s) ^b	3.82 (s) ^c
$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ de BMIM	--	4.12 (t)	4.12 (t)	--
$\text{CH}_3\text{-N-CH-CH-N}$	--	7.62 (s) ^b	7.62 (s) ^b	7.62 (s) ^c
$\text{CH}_3\text{-N-CH-CH-N}$	--	7.79 (s) ^b	7.69 (s) ^b	7.65 (s) ^c
NH Uretano			7.36 (s)	7.06 (s)
NH Uretano			7.43 (s)	
$\text{CH}_2\text{-NH-COO-NH}$ (Urea)				3.02 (q)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ de Gly				3.28 (s)
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ de EOHMIM				3.73 (s)
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ de EOHMIM				4.17 (t)
$\text{CH}_2\text{-NH-COO-NH}$ Urea				5.55 (s)
$\text{CH}_2\text{-NH-COO-NH}$ Urea				6.25 (s)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ de Gly				8.40 (s)

^a Las señales provenientes de estos protones del catión imidazol se solapan con las de los protones del aceite de ricino, ^b señales provenientes del catión BMIM, ^c del catión EOMIM.

Los espectros superficiales de PUF y PUF/LIs obtenidos por XPS se muestran en la Figura 52. El espectro de PUF mostró que la superficie está compuesta principalmente de carbono, oxígeno y silicio. El silicio es un residuo del aceite de silicona utilizado como surfactante, lo cual también ha sido reportado (A. Tanobe, Sydenstricker, Amico, Vargas, & Zawadzki, 2009). Los espectros superficiales de PUF/LIs son similares a los de PUF, por lo tanto, la adición del líquido iónico no produjo cambios significativos en la composición superficial, la cual se muestra en la Tabla 34.

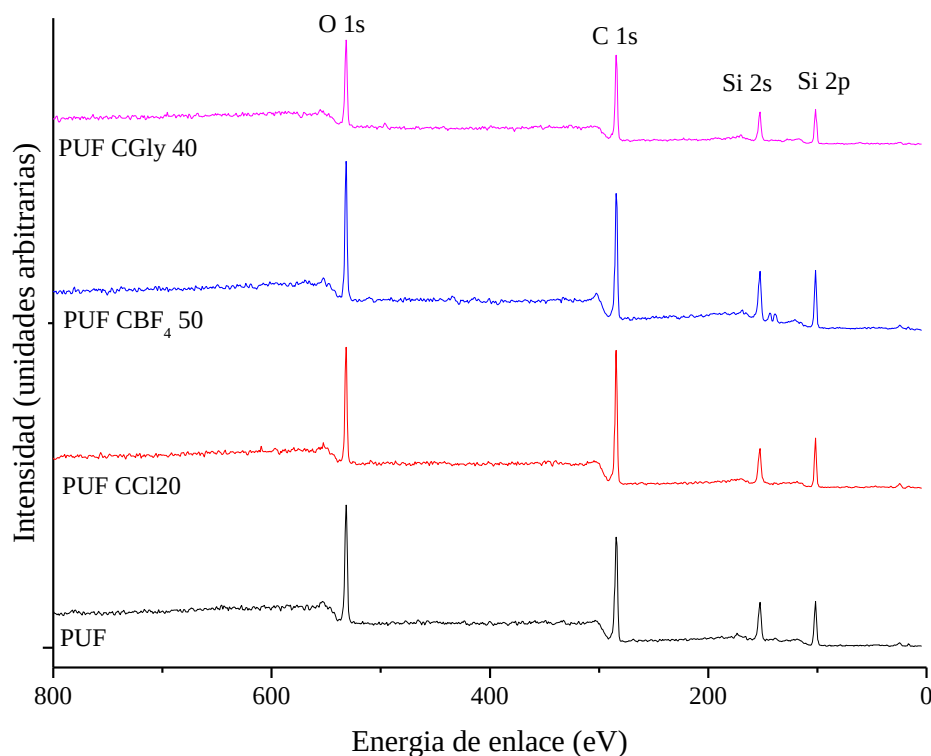


Figura 52. Espectro superficial XPS de PUF y PUF/LIs.

En el PUF, la baja cantidad de nitrógeno, el cual proviene de los enlaces uretano asociados a segmentos duros, sugiere que la superficie está compuesta principalmente por segmentos flexibles (Deslandes, Pleizier, Alexander, & Santerre, 1998; Mishra, Chattopadhyay, Sreedhar, & Raju, 2006). Para el PUF CBF₄ 50 no hubo aumento en la cantidad de nitrógeno, mientras que para PUF CCl₂ 20 y PUF CGly 40, hubo un ligero aumento proveniente el anillo imidazol.

Se realizó la deconvolución de los espectros de alta resolución y se encontraron los diferentes tipos de enlaces de C, O y N, el porcentaje de cada uno se encuentra en la Tabla 35, con su respectiva asignación y energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés) (A. Tanobe et al., 2009; Kerber et al., 1996; Mishra et al., 2006; Moles, Scotchford, & Campbell Ritchie, 2014; Njungab et al., n.d.; Sportelli et al., 2016).

Tabla 34. Composición superficial de PUF y PUF/LIs.

Muestra	Composición superficial (at. %) ^a						
	C	O	N	Cl	F	B	Si
PUF	52.8	23.5	0.6				23.1
PUF CCl 20	45.3	38.0	1.4	0.6			14.7
PUF CBF ₄ 50	53.3	22.8	0.5		0.4	ND	23.1
PUF CGly 40	54.9	22.1	1.1				21.9

^a Energías de enlace (eV): C (284.5-284.9), O (531.0), N (395.1-399.4), Cl (192.3), F (685.5), Si (97.6-102.0).

En el espectro de nitrógeno luego de la deconvolución, se pueden observar dos señales a 399.0 y 401.0 eV, atribuidas a los enlaces N-H y los enlaces N-C en el grupo N-C=O, respectivamente. En los espectros de PUF CCl₂₀ y PUF CBF₄ 50, se observa una disminución en el porcentaje de enlaces N-H debido a una posible reorganización de las cadenas como resultado de la interacción con el líquido iónico. Para materiales compuestos con glicinato, este porcentaje aumenta debido a la presencia del grupo NH₂ del anión y a la formación de puentes de hidrógeno entre el N-H del uretano y el O-H del catión [EOMIM]. Esto confirma lo observado en los espectros IR, los cuales indicaban la interacción a través de puente de hidrógeno y tipo π - π entre las PUF y los LI.

Tabla 35. Composición de C, N y O a partir de los espectros de alta resolución.

Muestra	Composición de los tipos de C, O y N (%at.) ^a								
	C1	C2	C3	C4	O1	O2	O3	N1	N2
PUF	91.6	5.1	2.0	1.4	88.7	8.6	2.7	82.3	17.8
BE(eV)	284.9	286.5	287.5	289.5	531.0	532.2	534.1	398.9	401.3
PUF CCl 20	90.8	5.5	1.5	2.3	94.3	3.3	2.4	74.7	25.3
BE(eV)	284.6	286.2	287.2	289.2	531.0	533.1	534.7	396.9	398.5
PUF CBF ₄ 50	91.2	4.4	2.9	1.5	93.3	4.0	2.7	32.8	67.3
BE(eV)	284.5	285.9	287.1	288.8	530.9	532.4	533.9	399.4	401.4
PUF CGly 40	89.4	5.0	3.2	2.4	91.5	5.2	3.3	83.3	16.7
BE(eV)	284.6	286.16	287.2	289.2	531.9	533.6	535.2	399.0	401.0

^a Asignación de tipo de carbono: C1 (C-C, C-H), C2 (C-O, C-N), C3 (C=O) y C4 (N-C=O); tipo de oxígeno: O1 (N-C=O), O2 (C-O, Si-O) y O3 (O-C=O); tipo de nitrógeno: N1 (N-H) y N2 (N-C=O).

En las espumas PUF CCl 20 y PUF CBF₄ 50 se detectaron bajas cantidades de cloro y flúor, respectivamente, provenientes de los aniones Cl⁻ y BF₄⁻, mientras que el boro no se detectó. Las señales de Cl y F se encontraron a energías de enlace de 192.3 y 685.5 eV, respectivamente, correspondientes a cloro inorgánico y flúor (Moulder, Stickle, Sobol, & Bomben, 1992; Reeve & Tan, 1998). Estos resultados sugieren que el líquido iónico está en el interior y no en la superficie. Además, para los compuestos de PU se ha informado que XPS no puede observar pequeñas modificaciones superficiales y que la naturaleza de la superficie puede diferir significativamente de la composición en el interior (Deslandes et al., 1998; Mishra et al., 2006). Con base en la información estructural obtenida por FT-IR, XPS, MS y las estructuras reportadas en la literatura (Dave & Patel, 2017b; Pinkert et al., 2009) se proponen las estructuras mostradas en la Figura 53 y Figura 54 para PUF/LIs.

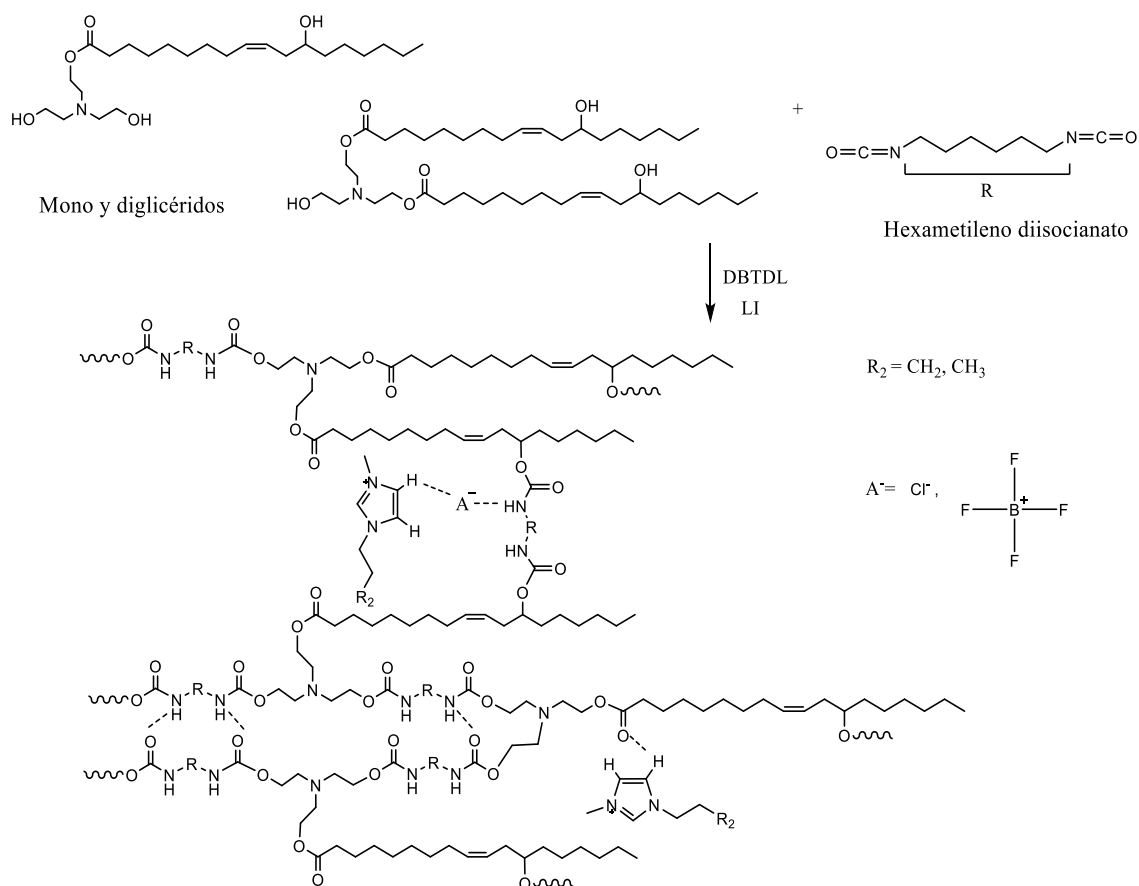


Figura 53. Estructura entrecruzada propuesta para PUF CCl 20 y PUF CBF₄ 50.

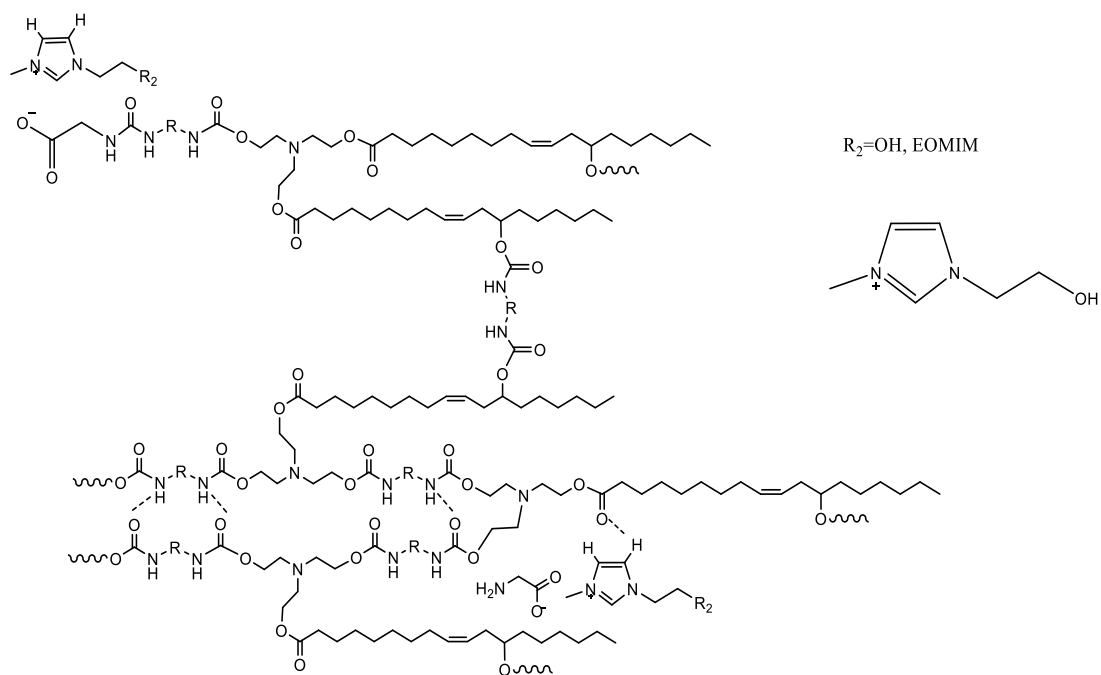


Figura 54. Estructura entrecruzada propuesta para PUF CGly.

La morfología de las espumas fue analizada a través de las micrografías de PUF y PUF/LI obtenidas por SEM, en la Figura 55 se muestran las obtenidas para PUF y PUF/LI con mayor cantidad de LI.

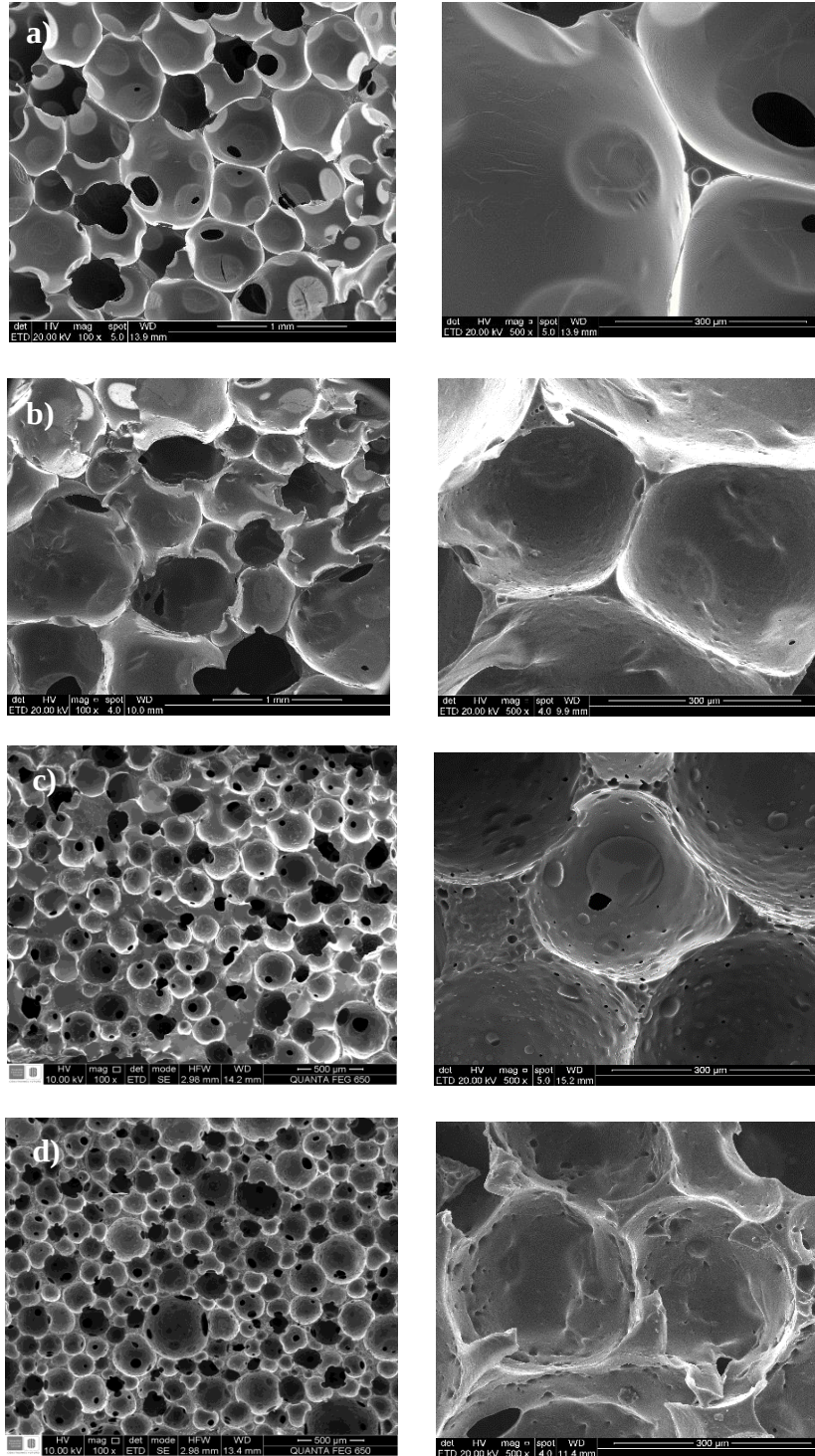


Figura 55. Micrografías SEM de PUF y PUF/LIs. a) PUF, b) PUF CCl₂₀, c) PUF CBF₄ 50, d) PUF CGly 40. Magnificación 100x (izquierda) y 500x (derecha).

En estas imágenes se observa que se obtuvieron espumas macroporosas (Z. Li et al., 2016) formadas por células esféricas con forma y tamaño uniformes. En las imágenes con mayor aumento, es posible observar la aparición de microesferas que indican que el líquido iónico puede estar adherido a la superficie interna del poro. Estas microesferas se observan más claramente en la espuma con el anión BF_4 , probablemente debido a la formación de una emulsión durante la homogenización de los materiales de partida, por lo que el LI en forma de gota se adhiere al poro durante el crecimiento de la espuma.

Los valores de tamaño y densidad celular se calcularon según M.C. Saha et al. (Saha, Kabir, & Jeelani, 2008), y se presentan para todas los materiales compuestos PUF/LIs en la Tabla 36, así como los resultados de las medidas de densidad aparente de las espumas. Se observó que al agregar los líquidos iónicos se obtuvo un tamaño de poro menor en comparación con la PUF, a excepción de la PUF CCl 15. Se puede evidenciar a partir de la Figura 55 y la Tabla 36 que un tamaño de poro más pequeño promueve la disminución del espacio libre en la espuma. Además, se observó un aumento notable en la densidad aparente con la adición de los LIs.

4.3.3. Propiedades térmicas y mecánicas de PUF/LIs. La estabilidad térmica de los materiales compuestos PUF y PUF/LIs se investigó mediante análisis termogravimétrico. La Figura 56 presenta los termogramas TGA para PUF, PUF CCl 20, PUF CBF_4 50 y PUF CGly 40. Todos los materiales preparados presentaron tres etapas de degradación térmica (Tabla 37), los materiales compuestos PUF/LIs mostraron ser ligeramente menos estables térmicamente que PUF. El mismo comportamiento se reportó para poli(líquidos iónicos) a base de poliuretano (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016). La etapa inicial de degradación se atribuye a la pérdida de humedad; se observa que la presencia de los líquidos iónicos [BMIM]

[Cl] y [EOHMIM] [Gly], produjo espumas con mayor carácter hidrófilo, debido a la afinidad de estos por el agua.

Tabla 36. Densidad espumas y tamaño de celda de PUF y PUF/ILs.

Muestra	Diámetro de poro (μm)	Densidad de poros N_t , ($\times 10^{10}$ celdas/ cm^3)	Densidad aparente (kg/m^3)
PUF	577 $\pm$ 0.120	0.79 $\pm$ 0.04	72.65 $\pm$ 2.02
PUF CCl 10	552 $\pm$ 0.142	0.62 $\pm$ 0.02	65.60 $\pm$ 1.28
PUF CCl 15	606 $\pm$ 0.201	0.52 $\pm$ 0.02	62.18 $\pm$ 2.81
PUF CCl 20	570 $\pm$ 0.202	0.54 $\pm$ 0.03	77.79 $\pm$ 0.98
PUF CBF ₄ 10	360 $\pm$ 0.051	2.48 $\pm$ 0.07	83.85 $\pm$ 1.22
PUF CBF ₄ 20	331 $\pm$ 0.065	2.82 $\pm$ 0.14	104.76 $\pm$ 2.97
PUF CBF ₄ 30	343 $\pm$ 0.039	3.41 $\pm$ 0.17	125.08 $\pm$ 2.63
PUF CBF ₄ 40	322 $\pm$ 0.048	3.35 $\pm$ 0.20	112.96 $\pm$ 0.76
PUF CBF ₄ 50	246 $\pm$ 0.039	4.04 $\pm$ 0.24	267.56 $\pm$ 1.81
PUF CGly 20	270 $\pm$ 0.047	4.74 $\pm$ 0.19	117.63 $\pm$ 1.83
PUF CGly 30	252 $\pm$ 0.041	7.41 $\pm$ 0.44	154.28 $\pm$ 2.86
PUF CGly 40	190 $\pm$ 0.045	8.97 $\pm$ 0.27	174.60 $\pm$ 2.57

En la primera etapa, las temperaturas de descomposición corresponden principalmente a la degradación de los segmentos rígidos del enlace de uretano (Barikani, Fazeli, & Barikani, 2013; Petrović, Zavargo, Flynn, & Macknight, 1994). La segunda etapa se atribuye a la descomposición del polioliol y los LIs (Pashaei, Siddaramaiah, & Syed, 2010). Se ha reportado que la descomposición térmica de los LIs usados se produce en el intervalo de temperatura de

240 a 350 °C (Cao & Mu, 2014; Hao, Peng, Hu, Li, & Zhai, 2010). La tercera etapa, se atribuye a la desintegración del resto de PU en moléculas más simples.

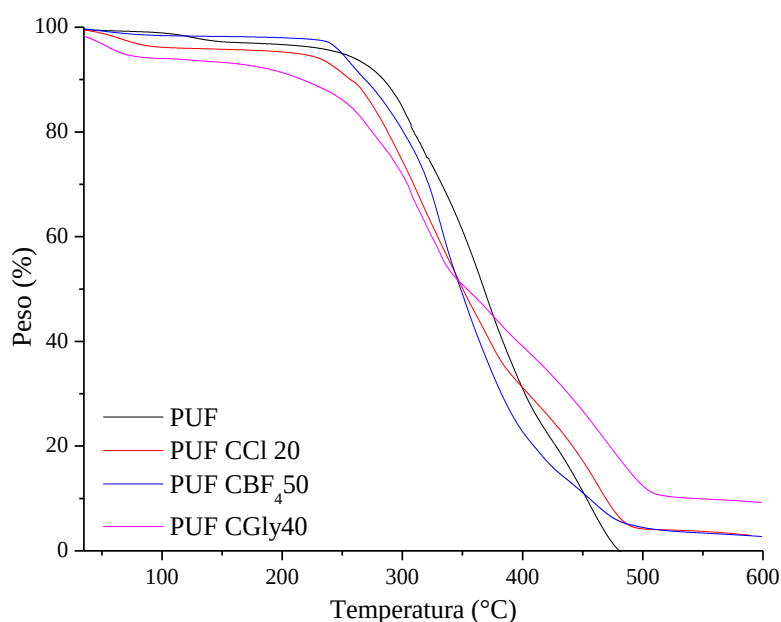


Figura 56. Curvas de pérdida de masa para PUF, PUF CCl 20; PUF CBF₄ 50 y PUF CGly 40.

En las curvas DSC mostradas en la Figura 57 no se observan temperaturas de fusión ni cristalización, solo temperaturas de transición vítrea (T_g) a -13 °C para PUF y entre -19 y -30 °C para PUF/LIs, los valores se encuentran en la Tabla 38. Esto indica que estos materiales tienen una estructura amorfa y que hay buena miscibilidad entre los segmentos y rígidos, con los líquidos iónicos. La disminución de la T_g en los materiales compuestos se debe al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas, debido al espaciado generado entre las cadenas PU al introducir los LIs (Król, 2007; Rojas et al., 2014b).

En las curvas DSC de los materiales compuestos con [BMIM][Cl] y [EOMIM][Gly] se observa una variación endotérmica entre 100 y 150°C, la cual es atribuida a la desorción de agua de su superficie, lo cual también fue observado en los termogramas TGA; esta variación no se da en los materiales compuestos con [BMIM][BF₄] debido a su carácter más hidrofóbico, el cual fue observado en los termogramas TGA. Para PUF CBF₄ 50 se observó un punto de

micro-fusión a -44 °C, probablemente debido a la fusión parcial del [BMIM][BF₄], cuya temperatura de fusión en estado puro es -87 °C (Valkenburg, Vaughn, Williams, & Wilkes, 2005).

Tabla 37. Etapas de degradación para PUF y PUF/LIs.

Muestras	Etapa degradación ^a	Temperatura (°C)		Pérdida peso (%)
		T _i	T _f	
PUF	<i>i</i>	27	125	2.5
	1	215	322	22.0
	2	322	422	53.0
	3	422	525	24.0
PUF CCl 20	<i>i</i>	27	125	3.9
	1	203	297	22.0
	2	297	400	47.0
	3	400	545	23.0
	<i>r</i>	-	-	1.4
PUF CBF ₄ 50	<i>i</i>	27	125	1.5
	1	206	269	8.0
	2	269	405	68.0
	3	405	532	26.0
	<i>r</i>	-	-	1.8
PUF CGly 40	<i>i</i>	27	125	6.1
	1	164	282	18.0
	2	282	398	42.0
	3	398	575	32.0
	<i>r</i>	-	-	1.9

^a *i*=etapa inicial; *r*=residuo

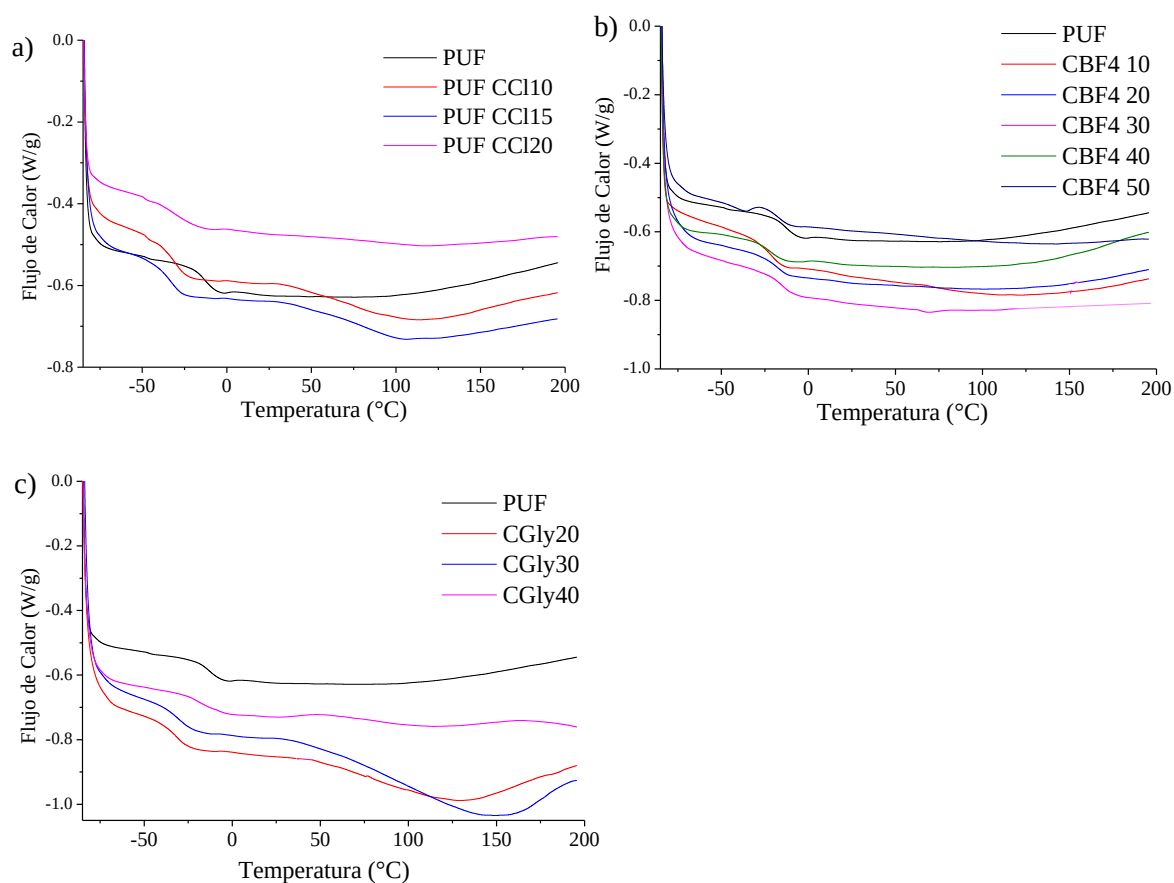


Figura 57. Curvas DSC para PUF y PUF/LIs a) PUF CCl, b) PUF CBF₄, c) PUF Gly.

Tabla 38. Temperaturas de transición vítrea para PUF y PUF/LIs.

Muestra	T_g (°C)
PUF	-13.21
PUF CCl 10	-30.19
PUF CCl 15	-33.17
PUF CCl 20	-31.73
PUF CBF ₄ 10	-20.70
PUF CBF ₄ 20	-20.11
PUF CBF ₄ 30	-20.85
PUF CBF ₄ 40	-21.80
PUF CBF ₄ 50	-19.41
PUF CGly 20	-18.94
PUF CGly 30	-21.66
PUF CGly 40	-19.48

Se estudiaron las propiedades mecánicas de PUF y PUF/LIs, en la Tabla 39 se muestra el módulo de Young, la resistencia a la tracción y la elongación en la ruptura. Los valores de módulo de Young aumentaron para todas las muestras con los LIs adicionados, este incremento fue más significativo para las espumas con mayor concentración de LIs. Para poli(líquidos iónicos) a base de uretano se evidenció un comportamiento similar, éstos exhibieron mejores propiedades mecánicas que sus precursores neutros (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016). Se observa que el estiramiento en la ruptura en términos generales estuvo alrededor del 100% y que la adición de LIs mejoró la resistencia a la tracción con relación al PUF; esta resistencia fue mayor cuando se incorporó 15% de [BMIM][Cl]. Sin embargo, en las espumas con [BMIM][BF₄] a mayor cantidad de LI, se observó una leve disminución de la resistencia a la tracción y el porcentaje de estiramiento hasta la ruptura. Esto indica que las variaciones en la estructura, morfología y densidad de los PUF/LIs evidenciados por FT-IR y las imágenes de SEM, influyen en las propiedades mecánicas.

Tabla 39. Resultados de ensayos tensión deformación para PUF y PUF/ILs.

Muestra	Modulo Young (kPa)	Resistencia a tracción (kPa)	Estiramiento en la ruptura (%)
PUF	12.61±2.30	8.13±0.33	116±8
PUF CCl 10	26.61±1.55	6.86±0.27	48±3
PUF CCl 15	41.59±2.74	26.23±1.04	147±10
PUF CCl 20	39.89±2.63	12.14±0.08	90±6
PUF CBF ₄ 10	21.90±1.45	20.07±0.80	98±7
PUF CBF ₄ 20	22.35±1.50	17.61±0.70	113±8
PUF CBF ₄ 30	29.85±1.97	18.71±0.75	100±7
PUF CBF ₄ 40	43.39±2.86	14.21±0.57	76±5
PUF CBF ₄ 50	80.24±4.30	13.1±0.52	47±3
PUF CGly 20	35.39±2.33	24.42±0.98	92±6
PUF CGly 30	30.94±2.04	18.27±0.73	118±8
PUF CGly 40	76.11±4.02	25.76±1.03	109±7

4.3.4. Sorción de CO₂ de los PUF/LI. Los resultados de las pruebas de sorción de CO₂ se muestran en la Figura 58. La capacidad de captura de CO₂ de la espuma blanco (PUF) a 25 °C y una elevada presión de 25 bar fue de 366 mg CO₂ /g, ésta es similar a la obtenida con el tecnología basada en MEA a 40 °C y a una presión más baja de 0,12 bar (360 mg CO₂ /g MEA) (Yang et al., 2008). La capacidad de adsorción del PU está asociada a la afinidad de los átomos de N y O de las cadenas poliméricas, los cuales tienen electrones disponibles, por el carbono electrodeiciente del CO₂ (Gabrienko et al., 2016; Ge et al., 2016; Tomasko et al., 2003).

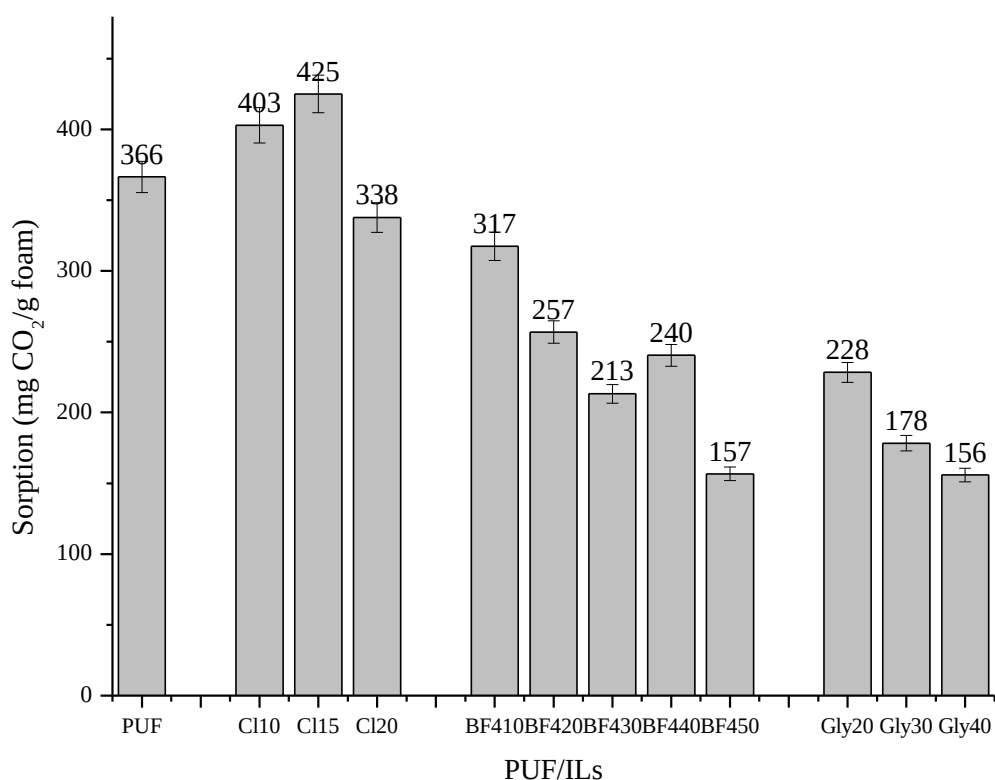


Figura 58. Solubilidad de CO₂ en PUF y PUCF/LIs a 25 bar y 25°C.

El proceso de captura de CO₂ en materiales poliméricos, de acuerdo el estudio realizado por Gabrienko, et al. (Gabrienko et al., 2016) usando espectroscopia infrarroja FTIR-ATR, ocurre a través de un mecanismo físico, es decir, durante la adsorción no ocurren reacciones químicas. Inicialmente, se da la ruptura de las interacciones polímero-polímero existentes, seguido de la

formación de un complejo CO_2 -polímero a través de interacciones ácido-base de Lewis como se muestra en la Figura 59. Por otro lado, en materiales formados por espumas de poliuretano y carbono ultramicroporoso, se reportó que 80% de la capacidad de captura de CO_2 se debe a la adsorción física y 20% a interacciones químicas de los átomos de N básicos y las moléculas de CO_2 , además se observó que el tamaño de poro desempeña un papel dominante (Ge et al., 2016).

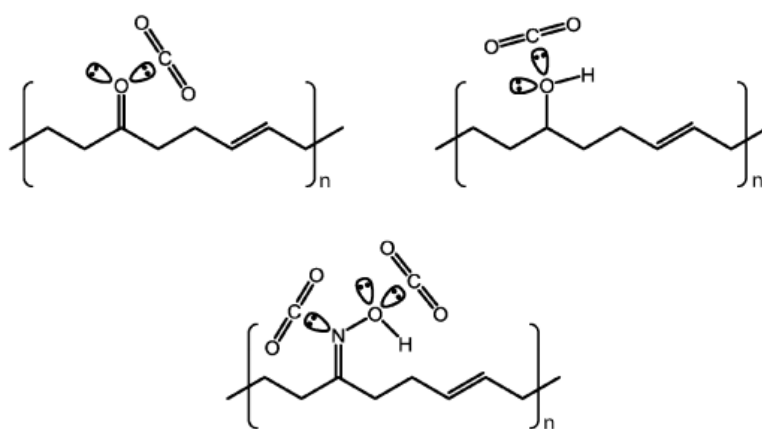


Figura 59. Interacciones intermoleculares propuestas entre diferentes grupos funcionales y el CO_2 (Gabrienko et al., 2016).

La afinidad de los LIs por el CO_2 ha sido ampliamente estudiada por técnicas como espectroscopia FTIR-ATR y Raman, cálculos teóricos usando teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y mediante un modelo de apantallamiento tipo conductor para solventes reales (COSMO-RS, por sus siglas en inglés) (Ramdin, de Loos, & Vlugt, 2012; Zeng et al., 2017). Estos estudios indican que el anión juega el rol más importante, ya que existe una interacción ácido-base de Lewis entre el CO_2 y el anión, donde éste actúa como base de Lewis y el CO_2 como ácido de Lewis. La fuerza de esta interacción es directamente proporcional a la basicidad del anión.

Por otro lado, el tipo de catión también influye, ya que en el caso los LIs basados en el anillo imidazólio, las moléculas de CO₂ se distribuyen por encima o por debajo de los anillos o cerca de las cadenas alquílicas. Otro factor que influye es el “volumen libre” entre los iones de los LIs, entre mayor sea el espacio no ocupado, más moléculas de CO₂ se pueden acomodar. Por ejemplo, al incrementar la cadena alquílica del catión o el número de átomos de flúor en el anión o catión, se incrementa el volumen libre de los LIs (Zeng et al., 2017).

En estudios realizados con LIs basados en el catión [BMIM] y diferentes aniones, se encontró que los LIs que contienen aniones con átomos de flúor, presentan mayores solubilidades de CO₂ que aquellos que no tienen este tipo de átomos. Así mismo se encontró que la solubilidad incrementa entre mayor sea el número de átomos de flúor en el anión en el siguiente orden: [BF₄] < [TfO] < [TfA] < [PF₆] < [Tf₂N] < [C₇F₁₅CO₂] < [eFAP] < [bFAP] (Sistla & Khanna, 2011). La interacción del CO₂ con algunos de estos y otros aniones se muestran en la Figura 60.

En este estudio, para los materiales compuestos PUF/LIs, los resultados evidenciaron que el tamaño del poro y el espacio libre son los factores más importantes ya que se encontró una correlación entre el tamaño del poro, la densidad aparente y la capacidad de captura de CO₂, a mayor cantidad de LI, mayor densidad, menor tamaño poro y menor capacidad de captura. Todas las muestras presentaron tamaños de poro mayores que el diámetro dinámico de CO₂ ($3.3 \times 10^{-4} \mu\text{m}$) (Shi, Zhu, Liu, Geng, & Sun, 2014). La espuma con 15% de [BMIM][Cl], presentó el mayor tamaño de poro (606 μm), la menor densidad aparente y mostró los mejores resultados de captura. Esto podría estar relacionado con el hecho de que, a mayor tamaño de poro, mayor volumen libre el cual permite que más moléculas de CO₂ sean adsorbidas, mejorando la captura de CO₂.

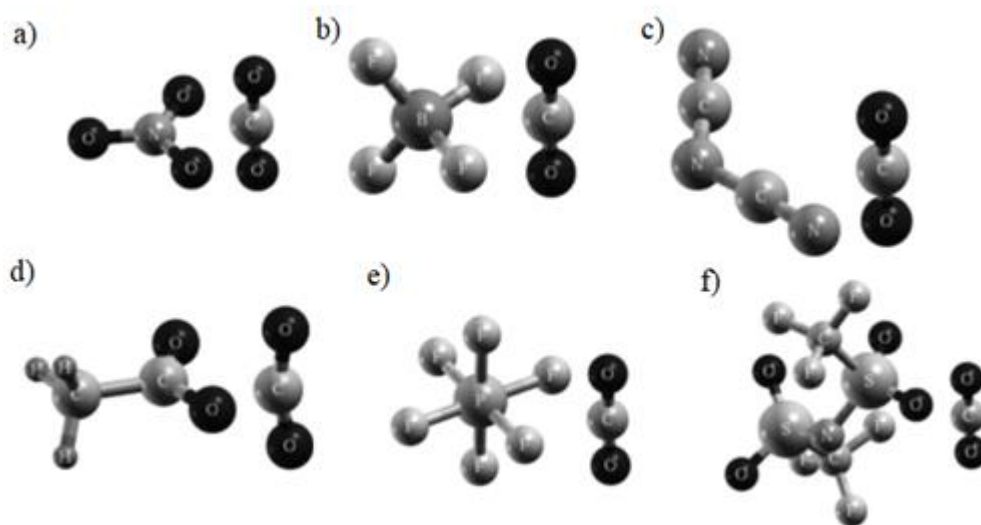


Figura 60. Interacción entre el CO_2 y algunos aniones a) NO_3^- , b) BF_4^- , c) $\text{N}(\text{CN})^-$, d) Ac^- , e) PF_6^- y f) Tf_2N^- (Bhargava & Balasubramanian, 2007).

La relación lineal entre el aumento de la capacidad de adsorción y el incremento del volumen de poro también ha sido reportada para espumas sin LIs (Ge et al., 2016; Z. Liu et al., 2015). Un comportamiento similar fue reportado para $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]/\text{ZIF-8}$, un material poroso con LI soportado (compuesto estructural zeolita-imidazol), éste presentó menor absorción de gas debido a la reducción del volumen de poro disponible de la zeolita ZIF-8 como consecuencia de la ocupación parcial del poro por el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (Kinik et al., 2016).

Una vez realizados los ensayos de sorción de CO_2 , se tomaron los espectros FT-IR mostrados en la Figura 61, y se compararon con los espectros FTIR de los materiales obtenidos inicialmente para ver si había ocurrido una modificación estructural apreciable de las espumas. Estos espectros no presentan diferencias significativas lo cual indica que la captura de CO_2 se produce principalmente por adsorción física, como ha sido reportado para este tipo de materiales.

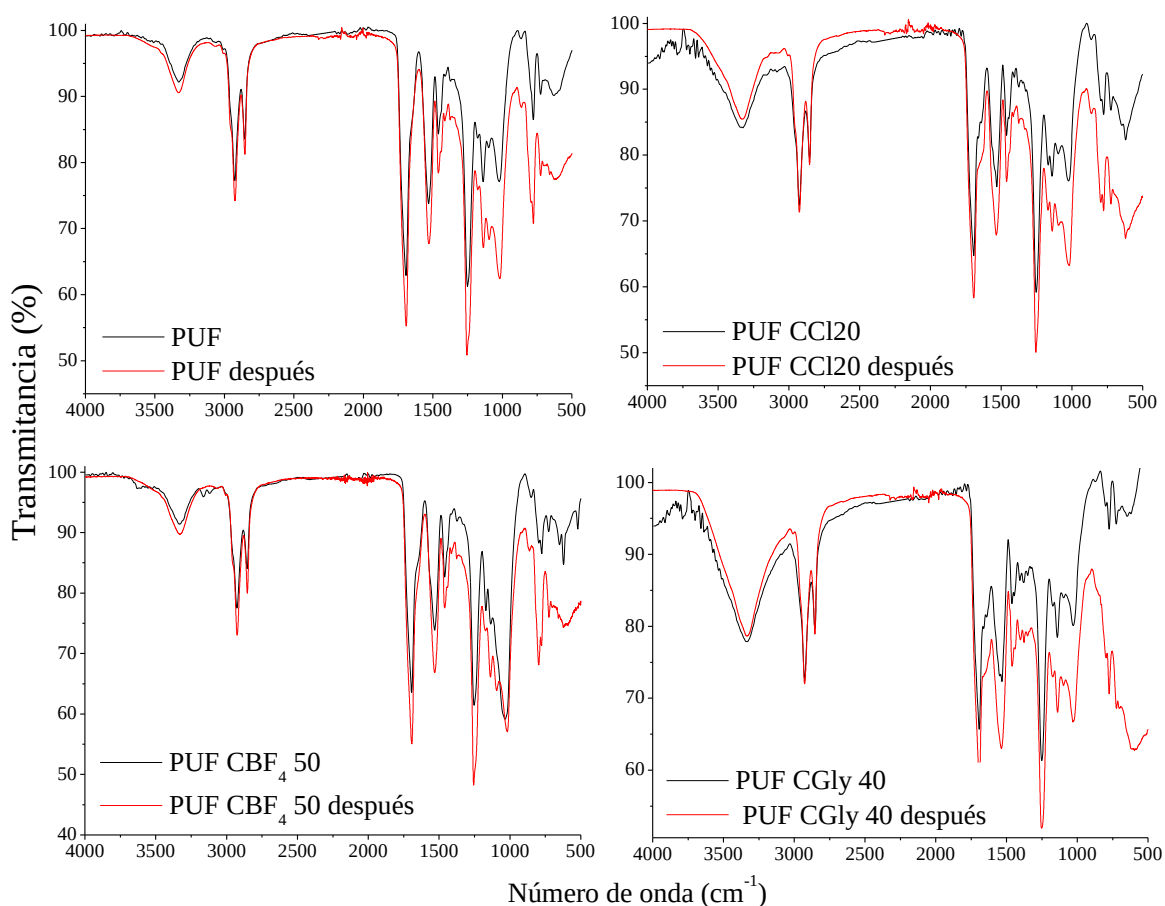


Figura 61. Espectros FT-IR antes y después de captura de CO₂.

Algunos valores de captura de CO₂ reportados para los LIs puros y materiales porosos se encuentran en la Tabla 40, sin embargo, estos datos se obtuvieron en diferentes condiciones de presión y temperatura, por lo cual no pueden ser comparados directamente (Z. Liu et al., 2015; Rodríguez & García, 2017). Como puede verse, los PUF/LIs mostraron mayor capacidad de sorción de CO₂ que los LIs puros, los valores obtenidos son consistentes con los reportados para espumas porosas. La capacidad de adsorción de CO₂ mostrada por el material compuesto PUF CCl 15 (425 mg/g a 25 bar y 25 °C) descrito en este estudio, es más alta que la de poli(líquidos iónicos)-uretano en forma de películas (PU-TBA: 123 mg CO₂/g a 30 bar y 30 °C) reportada por Bernard et al. (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016).

Tabla 40. Comparación de la capacidad de captura CO₂ con valores reportados.

Muestra	mg CO ₂ /g sorbente	Condiciones	Referencia
[BMIM][Cl]	2	5 bar, 25°C	(Aquino et al., 2014b)
	16	20 bar, 25°C	
[BMIM][BF ₄]	21	5 bar, 25°C	
	106	25 bar, 25°C	
[EOHMIM][Gly]+H ₂ O	136 ^a	0.1 bar, 30°C, 0.4 mol L ⁻¹	(Lv et al., 2016)
0.5PK800	123	1 bar, 25°C	(Rodríguez & García, 2017)
MCFs+70wt.% PEI	227	Presión atm, 75°C, 95% CO ₂	(Z. Liu et al., 2015)
SSF-PEI60	188	Presión atm, 75°C	(Han et al., 2015)
KOH/PUF-400	191	1 bar, 25°C	(Ge et al., 2016)
MCF-Lys	61	Presión atm, 75°C, 15% CO ₂	(S.-H. Liu & Sie, 2016)
PUF CBF ₄ 40	58	4 bar, 25°C	Este trabajo
PUF CBF ₄ 40	240	25 bar, 25°C	Este trabajo
PUF CCl 15	425	25 bar, 25°C	Este trabajo

^a mg CO₂/g [EOHMIM][Gly]

Para evaluar el efecto de la presión sobre la captura de CO₂ y la capacidad de reutilización en las espumas con mayor cantidad de LI, se eligió el PUF CBF₄ 40 ya que éste presentó la mayor capacidad de captura entre estos. Los resultados de la variación de la presión se muestran en la Figura 62. Se determinó que, al aumentar la presión, la absorción de CO₂ sigue aumentando linealmente, confirmando que el material exhibe principalmente adsorción física. Este comportamiento se ha observado en la mayoría de los materiales reportados (Franciele L. Bernard, Polesso, et al., 2016).

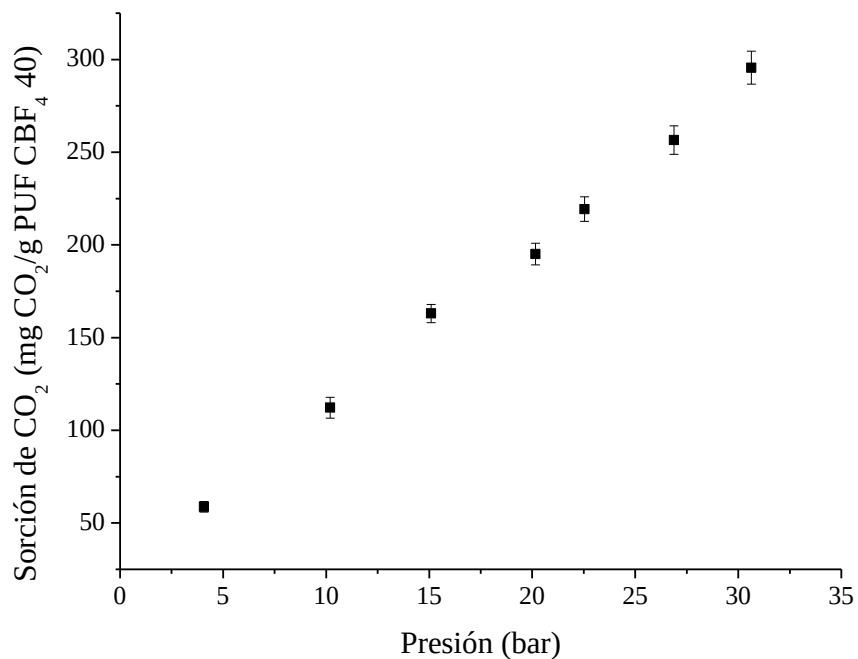


Figura 62. Solubilidad de CO₂ en PUF CBF₄ 40 desde 4 a 30 bar a 25°C.

La reciclabilidad de estos materiales es importante para aplicaciones industriales. El PUF CBF₄ 40 se sometió a seis ciclos, cada uno con etapas de sorción/desorción, y se observó que la capacidad de sorción permaneció constante (Figura 63). Esto indica que el material es químicamente estable, y reconfirma que la absorción de CO₂ se produce en el PUF CBF₄ 40 mediante un proceso de sorción física.

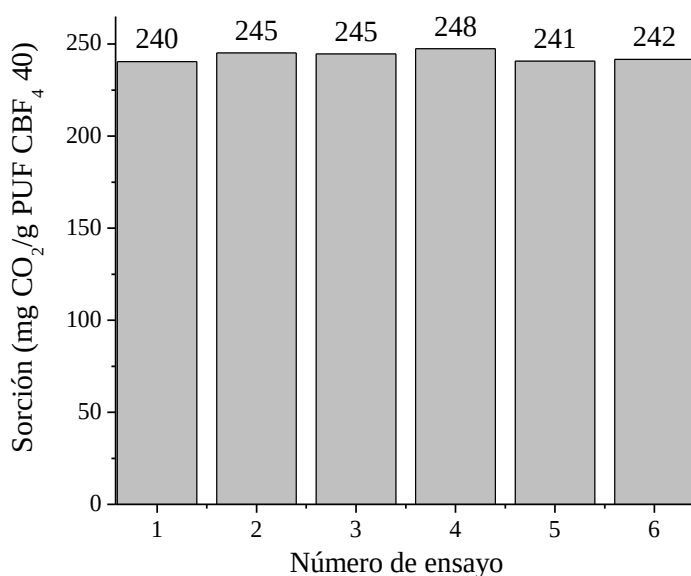


Figura 63. Reúso de PUF CBF₄ 40 en ensayos de remoción de CO₂ a 25 bar y 25°C.

4.3.5. Selectividad CO₂/CH₄. En procesos industriales es necesario separar el CO₂ de otros gases como CH₄, N₂, H₂S y C₂H₆, por lo tanto, es importante utilizar un material con capacidad selectiva de captura de CO₂. Los valores de selectividad de CO₂/CH₄ reportados para el [BMIM][Cl] y el [BMIM][BF₄] a 25 °C y 20 bar son 23.5 y 20.9, respectivamente (Mortazavi-Manesh et al., 2013). Esto indica que son adecuados para la separación de CO₂ del metano. A la misma temperatura y 0.5 bar la selectividad disminuye a 11.86 para [BMIM][BF₄] (Chen et al., 2014). Se obtuvieron resultados similares para membranas con [BMIM][BF₄] soportado (Y. Jiang et al., 2009). No se han reportado estudios de selectividad de CO₂/CH₄ para [EOHMIM][Gly], sin embargo, se ha informado que el CO₂ tiene una alta solubilidad en solución acuosa [EOHMIM][Gly] (0.4 mol L⁻¹) a 0.1 bar y 30 ° C, mientras que la solubilidad de N₂ y O₂ es prácticamente cero (Lv et al., 2016). Los resultados de las pruebas de selectividad realizadas se muestran en la Figura 64.

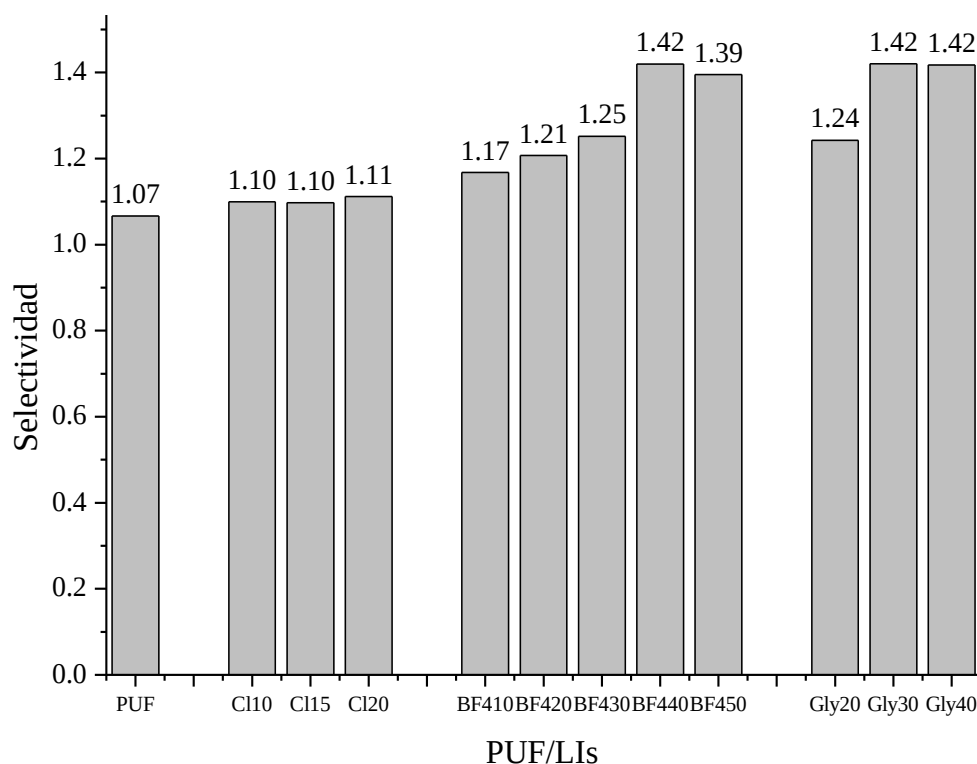


Figura 64. Selectividad CO₂ /CH₄ de PUF y PUF/LIs a 40 bar y 25°C.

Estos resultados indican que en el caso de la selectividad hay una correlación entre el tamaño de poro y la cantidad de líquido iónico presente en la espuma, a diferencia de los resultados obtenidos para la captura de CO₂, donde existe una evidente correlación entre la capacidad de adsorción, el tamaño de poro y la densidad del material. En las espumas con mayor tamaño de poro, tanto las moléculas de CO₂ como las de CH₄, con diámetros dinámicos de $3.30 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ y $3.80 \times 10^{-4} \mu\text{m}$, respectivamente, pueden entrar en el poro y, por lo tanto, muestran una capacidad de adsorción muy alta.

Al aumentar el contenido de líquido iónico en el material, los tamaños de poro y la captura de CO₂ disminuyen, pero la selectividad mejora. Esta tendencia se observa principalmente para aquellos materiales con tamaños de poro más pequeños y las densidades más altas, los cuales contienen los aniones BF₄ y Gly (Shi et al., 2014). Esto también indica que, en estos materiales, la captura de CO₂ se ve favorecida por la interacción con los sitios activos del LI, discutida anteriormente (Ramdin et al., 2012). Las espumas PUF BF₄ 40 y PUF CGly 30 y 40 mostraron los mayores valores de selectividad debido a la presencia de un anión fluorado (Muldoon, Aki, Anderson, Dixon, & Brennecke, 2007) y grupos amino, respectivamente (J. Zhang, Sun, Zhang, Zhao, & Zhang, 2011). Los resultados de las pruebas de reutilización para el PUF CGly 40 se muestran en la Figura 65. Se observa que hubo una ligera disminución en la selectividad, probablemente debido a la fuerte interacción entre los grupos amino del material y el CO₂, la cual permanece después de la despresurización (Aboudi & Vafaezadeh, 2015).

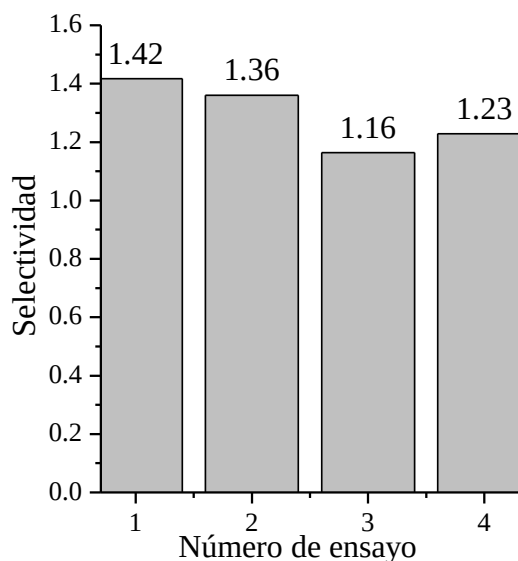


Figura 65. Reúso de PUF CGly 40 en ensayos de selectividad CO_2/CH_4 a 25°C y 40 bar.

4.4. Conclusiones

Este estudio revela un proceso nuevo y simple para la obtención espumas de poliuretano de bajo costo, a partir de aceite de ricino modificado, con tres tipos diferentes de líquidos iónicos soportados en éstas. La caracterización estructural, térmica y morfológica, evidenció la formación de espumas térmicamente estables hasta 200°C , en las cuales el LI se encuentra interaccionando físicamente con la espuma, y que la adición de hasta un 50% de líquido iónico, generó una disminución en el tamaño de poro y un aumento en la densidad.

Las espumas obtenidas mostraron mejor capacidad de sorción de CO_2 en comparación con los poli(líquidos iónicos) basados en poliuretano no porosos reportados en la literatura. La PUF con 15% [BMIM][Cl] exhibió la mayor capacidad de sorción de CO_2 (425 mg de CO_2/g) a 25°C y 25 bar. El aumento en la cantidad de LI adicionado generó una disminución en la capacidad de adsorción de CO_2 , sin embargo, estos materiales presentaron mejor selectividad en la mezcla CO_2/CH_4 . Los grupos fluorados y amino de LI desempeñan un papel dominante

en los valores de selectividad de CO_2/CH_4 , que fueron hasta 1.4 para los PUF con un 40% de [BMM] [BF₄] y [Gly] a 25 ° C y 40 bar.

Referencias Bibliográficas

- A. Tanobe, V. O., Sydenstricker, T. H. D., Amico, S. C., Vargas, J. V. C., & Zawadzki, S. F. (2009). Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as sorbent material for oil spills. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(4), 1842–1849. <https://doi.org/10.1002/app.29180>
- Abdul Rahman, N. H., Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., & Abdul Rahman, N. (2017). Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Tea Leaf Waste Fibers. *Polymers*, 9(11), 588. <https://doi.org/10.3390/polym9110588>
- Abdullah, B. M., & Salimon, J. (2010). Epoxidation of Vegetable Oils- Catalyst, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*. <https://doi.org/10.3923/jas.2010.1545.1553>
- Aboudi, J., & Vafaezadeh, M. (2015). Efficient and reversible CO₂ capture by amine functionalized-silica gel confined task-specific ionic liquid system. *Journal of Advanced Research*, 6(4), 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.02.001>
- Acha, B. A., Reboredo, M., & Marcovich, N. E. (2007). Creep and dynamic mechanical behavior of PP – jute composites : Effect of the interfacial adhesion, 38, 1507–1516. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.01.003>
- Adeosun, A., Hadri, N. El, Goetheer, E., & Abu-Zahra, M. R. M. (2013). Absorption of CO₂ by Amine Blends Solution: An Experimental Evaluation. *International Journal of Engineering and Science*, 3(9), 12–23.
- Ahmed, K. M., McLeod, M. P., Nézivar, J., & Giuliani, A. W. (2010). Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup. *Spectroscopy*, 24(6), 601–608. <https://doi.org/10.3233/SPE-2010-0482>
- Ahn, J., Chung, W. J., Pinnau, I., & Guiver, M. D. (2008). Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 314(1–2), 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.031>
- Al-Oqla, F. M., & Sapuan, S. M. (2014). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. *Journal of Cleaner Production*, 66, 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.050>
- Albo, J., Santos, E., Neves, L. A., Simeonov, S. P., Afonso, C. A. M., Crespo, J. G., & Irabien, A. (2012). Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Separation and Purification Technology*, 97, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.034>
- Albo, J., & Tsuru, T. (2014). Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(19), 8045–8056. <https://doi.org/10.1021/ie500126x>
- Albo, J., Yoshioka, T., & Tsuru, T. (2014). Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation. *Separation and Purification Technology*, 122, 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.024>
- Anthony, J. L., Aki, S. N. V. K., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2004). Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4(1/2), 105. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2004.004624>
- Aquino, A. S., Bernard, F. L., Vieira, M. O., Borges, J. V., Rojas, M. F., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2014a). A New Approach to CO₂ Capture and Conversion Using Imidazolium Based-Ionic Liquids as Sorbent and Catalyst. *Journal of the Brazilian*

- Chemical Society*, 25(12). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140176>
- Aquino, A. S., Bernard, F. L., Vieira, M. O., Borges, J. V., Rojas, M. F., Vecchia, F. D., ... Einloft, S. (2014b). A New Approach to CO₂ Capture and Conversion Using Imidazolium Based-Ionic Liquids as Sorbent and Catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(12), 2251–2257. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140176>
- ATALLA, R. H., & VANDERHART, D. L. (1984). Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*, 223(4633), 283–285. <https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>
- Azimi, A., & Mirzaei, M. (2016). Experimental evaluation and thermodynamic modeling of hydrate selectivity in separation of CO₂ and CH₄. *Chemical Engineering Research and Design*, 111, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.005>
- Bakare, I. O., Okieimen, F. E., Pavithran, C., Abdul Khalil, H. P. S., & Brahmakumar, M. (2010). Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites. *Materials and Design*, 31(9), 4274–4280. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.013>
- Bandera, D., Sapkota, J., Josset, S., Weder, C., Tingaut, P., Gao, X., ... Zimmermann, T. (2014). Influence of mechanical treatments on the properties of cellulose nanofibers isolated from microcrystalline cellulose. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.009>
- Barikani, M., Fazeli, N., & Barikani, M. (2013). Study on thermal properties of polyurethane-urea elastomers prepared with different dianiline chain extenders. *Journal of Polymer Engineering*, 33(1), 87–94. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0137>
- Basu, G., Samanta, A. K., & Ghosh, P. (2008). Enzyme and silicone treatments on jute fibre. Part II: Effect on process performance during yarn making and yarn properties. *Journal of the Textile Institute*, 99(4), 307–316. <https://doi.org/10.1080/00405000701414816>
- Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., & Davis, J. H. (2002). CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6), 926–927. <https://doi.org/10.1021/ja017593d>
- Benítez-Guerrero, M., López-Beceiro, J., Sánchez-Jiménez, P. E., & Pascual-Cosp, J. (2014). Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products. *Thermochimica Acta*, 581, 70–86. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.02.013>
- Bernard, F. L., Dalla Vecchia, F., Rojas, M. F., Ligabue, R., Vieira, M. O., Costa, E. M., ... Einloft, S. (2016). Anticorrosion Protection by Amine-Ionic Liquid Mixtures: Experiments and Simulations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 61(5). <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00996>
- Bernard, F. L., Polesso, B. B., Cobalchini, F. W., Donato, A. J., Seferin, M., Ligabue, R., ... Einloft, S. (2016). CO₂ capture: Tuning cation-anion interaction in urethane based poly(ionic liquids). *Polymer*, 102, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.095>
- Bernard, F. L., Rodrigues, D. M., Polesso, B. B., Donato, A. J., Seferin, M., Chaban, V. V., ... Einloft, S. (2016). New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 149, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.014>
- Bhargava, B. L., & Balasubramanian, S. (2007). Probing anion–carbon dioxide interactions in room temperature ionic liquids: Gas phase cluster calculations. *Chemical Physics Letters*, 444(4–6), 242–246. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.07.051>
- Buchman, A., Holdengraber, Y., Dodiuk, H., & Kenig, S. (1991). Durability of polyurethanes elastomers. *Polymers for Advanced Technologies*, 2(3), 137–147. <https://doi.org/10.1002/pat.1991.220020305>

- Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(20), 8651–8664. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>
- Carriço, C. S., Fraga, T., & Pasa, V. M. D. (2016). Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal*, 85, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.012>
- Chen, Y., Mutelet, F., & Jaubert, J.-N. (2014). Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric. *Fluid Phase Equilibria*, 372, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.015>
- Clemitsen, I. R. (2015). Castable Polyurethane Elastomers, Second edition. In *CRC Press* (p. 317).
- Corcuera, M. A., Rueda, L., Fernandez D'Aras, B., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., & Eceiza, A. (2010). Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation and Stability*, 95(11), 2175–2184. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>
- Datta, J., & Głowińska, E. (2014). Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, 61, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.050>
- Dave, V. J., & Patel, H. S. (2017a). Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>
- Dave, V. J., & Patel, H. S. (2017b). Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>
- Delpech, M., & Miranda, G. (2012). Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in ftir spectra profiles. *Open Engineering*, 2(2), 231–238. <https://doi.org/10.2478/s13531-011-0060-3>
- Deslandes, Y., Pleizier, G., Alexander, D., & Santerre, P. (1998). XPS and SIMS characterisation of segmented polyether polyurethanes containing two different soft segments. *Polymer*, 39(11), 2361–2366. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00533-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00533-8)
- Dharaskar, S. A., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Synthesis, Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel. *The Scientific World Journal*, 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/395274>
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. K. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
- Díaz, L. E., & Valero, M. F. (2017). Polyurethanes Obtained from Castor Oil Modified with Triethanolamine: Synthesis, Mechanical Properties, Biodegradation, and Biocompatibility. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 7(9), 901–909. <https://doi.org/10.1166/jbt.2017.1633>
- dos Santos, L. M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., Micoud, P., Meunier, J.-F., ... Einloft, S. (2015). New magnetic nanocomposites: Polyurethane/ Fe₃O₄-synthetic talc. *European Polymer Journal*, 69, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.026>

- Dourado, F., Gama, F. M., Chibowski, E., & Mota, M. (2011). AMORPHOUS CELLULOSE – STRUCTURE AND CHARACTERIZATION. *Cellulose Chem. Technol.*, 45(1–2), 13–21. Retrieved from [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1-2\(2011\)/p.13-21.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT1-2(2011)/p.13-21.pdf)
- Dow Chemical Company. (2018). Describe the polyurethane polymer-forming. Retrieved April 21, 2018, from https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5655
- Dutta, S., Karak, N., & Baruah, S. (2010). Jute-fiber-reinforced polyurethane green composites based on Mesua ferrea L. seed oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(2), 843–850. <https://doi.org/10.1002/app.30357>
- Epa, U., & Change Division, C. (2017). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2015*. https://doi.org/EPA_430-P-17-001
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. In *Fourier Transform - Materials Analysis*. InTech. <https://doi.org/10.5772/35482>
- Fang, W., Luo, Z., & Jiang, J. (2013). CO₂ capture in poly(ionic liquid) membranes: atomistic insight into the role of anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 651–658. <https://doi.org/10.1039/c2cp42837g>
- Fernández, M., Carreño, L. Á., Bernard, F., Ligabue, R., & Einloft, S. (2016). Poly(ionic liquid)s Nanoparticles Applied in CO₂ Capture. *Macromolecular Symposia*, 368(1), 98–106. <https://doi.org/10.1002/masy.201500148>
- Fiorelli, J., Sartori, D. D. L., Cravo, J. C. M., Savastano Junior, H., Rossignolo, J. A., Nascimento, M. F. Do, & Lahr, F. A. R. (2013). Sugarcane bagasse and castor oil polyurethane adhesive-based particulate composite. *Materials Research*, 16(2), 439–446. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000004>
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N., & Francis, M. (2005). The FT-IR spectra of glycine and glycyglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices. *Chemical Physics*, 313(1–3), 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2004.12.011>
- Gabrienko, A. A., Ewing, A. V., Chibiryaev, A. M., Agafontsev, A. M., Dubkov, K. A., & Kazarian, S. G. (2016). New insights into the mechanism of interaction between CO₂ and polymers from thermodynamic parameters obtained by in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(9), 6465–6475. <https://doi.org/10.1039/C5CP06431G>
- Gaddam, S. K., & Palanisamy, A. (2016). Anionic waterborne polyurethane dispersions from maleated cotton seed oil polyol carrying ionisable groups. *Colloid and Polymer Science*, 294(2), 347–355. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3787-1>
- Gañán, P., & Mondragon, I. (2002). Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 23(3), 383–394. <https://doi.org/10.1002/pc.10440>
- Ganetri, I., Tighzert, L., Dony, P., & Challioui, A. (2013). New composites based on castor oil with isophorone diisocyanate polyurethanes and cellulose fibers. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(4), 571–582.
- Ge, C., Song, J., Qin, Z., Wang, J., & Fan, W. (2016). Polyurethane Foam-Based Ultramicroporous Carbons for CO₂ Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(29), 18849–18859. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04771>
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 04(01), 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- Gómez Hoyos, C., & Vázquez, A. (2012a). Flexural properties loss of unidirectional epoxy/fique composites immersed in water and alkaline medium for construction application. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3120–3130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.027>

- Gómez Hoyos, C., & Vázquez, A. (2012b). Flexural properties loss of unidirectional epoxy/fique composites immersed in water and alkaline medium for construction application. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3120–3130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.027>
- Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, 80, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017>
- Hablot, E., Zheng, D., Bouquey, M., & Avérous, L. (2008). Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293(11), 922–929. <https://doi.org/10.1002/mame.200800185>
- Han, Y., Hwang, G., Kim, H., Haznedaroglu, B. Z., & Lee, B. (2015). Amine-impregnated millimeter-sized spherical silica foams with hierarchical mesoporous – macroporous structure for CO₂ capture. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 259, 653–662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.043>
- Hao, Y., Peng, J., Hu, S., Li, J., & Zhai, M. (2010). Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA–MS analysis and DFT calculations. *Thermochimica Acta*, 501(1–2), 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.013>
- Heimer, N. E., Del Sesto, R. E., Meng, Z., Wilkes, J. S., & Carper, W. R. (2006). Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 124(1–3), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2005.08.004>
- Hidalgo-Salazar, M. A., & Correa, J. P. (2018). Mechanical and thermal properties of biocomposites from nonwoven industrial Fique fiber mats with Epoxy Resin and Linear Low Density Polyethylene. *Results in Physics*, 8, 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.12.025>
- Hidalgo-Salazar, M. A., Mina, J. H., & Herrera-Franco, P. J. (2013). The effect of interfacial adhesion on the creep behaviour of LDPE-Al-Fique composite materials. *Composites Part B-Engineering*, 55, 345–351. <https://doi.org/DOI.10.1016/j.compositesb.2013.06.032>
- Hidalgo-Salazar, M. A., Muñoz, M. F., & Mina, J. H. (2015). Influence of Incorporation of Natural Fibers on the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Composites LDPE-Al Reinforced with Fique Fibers. *International Journal of Polymer Science*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/386325>
- Huh, J. H., Kim, H. I., Rahman, M. M., & Kim, H. Do. (2008). Preparation and properties of MDI/H 12 MDI-based water-borne poly(urethane-urea)s-Effects of MDI content and radiant exposure. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(6), 3655–3663. <https://doi.org/10.1002/app.28876>
- Jawaid, M., Qaiss, A. el K., & Bouhfid, R. (Eds.). (2016). *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. Singapore: Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0950-1>
- Jayaraman, K. (2003). Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, 63(3–4), 367–374. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00217-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00217-8)
- Jena, K. K., Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N. (2007). Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings. *European Polymer Journal*, 43(5), 1825–1837. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.042>
- Jiang, H., Su, W., Mather, P. T., & Bunning, T. J. (1999). Rheology of highly swollen chitosan/polyacrylate hydrogels. *Polymer*, 40(16), 4593–4602. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00070-1)
- Jiang, Y., Wu, Y., Wang, W., Li, L., Zhou, Z., & Zhang, Z. (2009). Permeability and Selectivity of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide in Supported Ionic Liquid Membranes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(4), 594–601.

- [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60249-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60249-9)
- Jones, F. R., & Huff, N. T. (2009). *Structure and properties of glass fibres. Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*. Woodhead Publishing Limited.
<https://doi.org/10.1533/9781845697310.3.307>
- Jute reinforced polymer composites. (2008). In *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites* (pp. 108–128). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845695057.108>
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2013). Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. *Composites Part B: Engineering*, 53, 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.048>
- Kalia, S., Thakur, K., Celli, A., Kiechel, M. A., & Schauer, C. L. (2013). Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 97–112.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>
- Karadas, F., Atilhan, M., & Aparicio, S. (2010). Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening. *Energy & Fuels*, 24(11), 5817–5828. <https://doi.org/10.1021/ef1011337>
- Kerber, S. J., Bruckner, J. J., Wozniak, K., Seal, S., Hardcastle, S., & Barr, T. L. (1996). The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(3), 1314–1320. <https://doi.org/10.1116/1.579947>
- Khodabakhshi, K., & Mirabedini, S. M. (2017). *Chapter 8 – Composites and Nanocomposites of PU Polymers Filled with Natural Fibers and Their Nanofibers. Polyurethane Polymers*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804065-2.00008-5>
- Kinik, F. P., Altintas, C., Balci, V., Koyuturk, B., Uzun, A., & Keskin, S. (2016). [BMIM][PF₆] Incorporation Doubles CO₂ Selectivity of ZIF-8: Elucidation of Interactions and Their Consequences on Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(45), 30992–31005. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11087>
- Koros, W. J., & Paul, D. R. (1976). Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 14(10), 1903–1907. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180141014>
- Kothandaraman, H., Venkatarao, K., & Bagavathikan, T. (1988). Preparation, Properties, and Crosslinking Studies on Polyurethane Elastomers. *Polymer Journal*, 10, 829–839.
- Kovalenko, V. I. (2010). Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Russian Chemical Reviews*, 79(3), 231–241.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n03ABEH004065>
- Król, P. (2007). Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, 52(6), 915–1015.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N., & Trada, M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 856–873. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
- Kumar, S., Rai, A. K., Singh, V. B., & Rai, S. B. (2005). Vibrational spectrum of glycine molecule. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(11–12), 2741–2746. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.09.029>

- Kurtaran, S., Kavlak, Đ., & Kürkcüoğlu, G. S. (1996). Vibrational Frequencies and Structural Determination of Triethanolamine and Diethanolamine by Density Functional Theory Calculations, 1–5.
- Lawrence, C. (2015). Fibre to Yarn. In *Textiles and Fashion* (pp. 213–253). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00010-6>
- Li, S., Xu, C., Yang, W., & Tang, Q. (2017). Thermoplastic Polyurethanes Stemming from Castor Oil: Green Synthesis and Their Application in Wood Bonding. *Coatings*, 7(10), 159. <https://doi.org/10.3390/coatings7100159>
- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007a). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007b). Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Li, Z., Hu, X., Xiong, D., Li, B., Wang, H., & Li, Q. (2016). Facile synthesis of bicontinuous microporous/mesoporous carbon foam with ultrahigh specific surface area for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 219, 339–349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.028>
- Liang, L., Gan, Q., & Nancarrow, P. (2014). Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures. *Journal of Membrane Science*, 450, 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.033>
- Liévano, J. F. P., & Díaz, L. A. C. (2016). Synthesis and Characterization of 1-Methyl-3-Methoxysilyl Propyl Imidazolium Chloride – Mesoporous Silica Composite as Adsorbent for Dehydration in Industrial Processes. *Materials Research*, 19(3), 534–541. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0561>
- Liu, B., Zhou, R., Bu, N., Wang, Q., Zhong, S., Wang, B., & Hidetoshi, K. (2017). Room-temperature ionic liquids modified zeolite SSZ-13 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 524(November 2016), 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.004>
- Liu, S.-H., & Sie, W.-H. (2016). CO₂ Capture on Mesocellular Silica Foam Supported Amino Acid-Functionalized Ionic Liquids. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(8), 263. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2925-9>
- Liu, Y., & Kim, H.-J. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Simple Algorithm Analysis for Rapid and Non-Destructive Assessment of Developmental Cotton Fibers. *Sensors*, 17(7), 1469. <https://doi.org/10.3390/s17071469>
- Liu, Z., Pudasainee, D., Liu, Q., & Gupta, R. (2015). Post-combustion CO₂ capture using polyethyleneimine impregnated mesoporous cellular foams. *Separation and Purification Technology*, 156, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.009>
- Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. *Materials Today*, 16(9), 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.08.016>
- Lu, X., Wang, Y., & Wu, X. (1993). Molecular interactions in polyurea by 1-D and 2-D n.m.r. *Polymer*, 34(1), 56–60. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90283-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90283-G)
- Ludwick, A., Aglan, H., Abdalla, M. O., & Calhoun, M. (2008). Degradation behavior of an ultraviolet and hygrothermally aged polyurethane elastomer: Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 712–718. <https://doi.org/10.1002/app.28523>
- Luo, H., Xiong, G., Ma, C., Chang, P., & Yao, F. (2014). Mechanical and thermo-mechanical behaviors of sizing- treated corn fiber / polylactide composites. *Polymer Testing*, 39, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.07.014>

- Lv, B., Shi, Y., Sun, C., Liu, N., Li, W., & Li, S. (2015). CO₂ capture by a highly-efficient aqueous blend of monoethanolamine and a hydrophilic amino acid ionic liquid [C₂OHmim][Gly]. *Chemical Engineering Journal*, 270, 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.010>
- Lv, B., Xia, Y., Shi, Y., Liu, N., Li, W., & Li, S. (2016). A novel hydrophilic amino acid ionic liquid [C₂OHmim][Gly] as aqueous sorbent for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 46, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.12.029>
- Magalhaes, T. O., Aquino, A. S., Dalla Vecchia, F., Bernard, F. L., Seferin, M., Menezes, S. C., ... Einloft, S. (2014). Syntheses and characterization of new poly(ionic liquid)s designed for CO₂ capture. *RSC Adv.*, 4(35), 18164–18170. <https://doi.org/10.1039/c4ra00071d>
- Malkapuram, R., Kumar, V., & Yuvraj Singh Negi. (2009). Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 28(10), 1169–1189. <https://doi.org/10.1177/0731684407087759>
- Mathew, A., Kurmvanshi, S., Mohanty, S., & K. Nayak, S. (2017). Influence of structure-property relationship on the optical, thermal and mechanical properties of castor oil based transparent polyurethane for catheter applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 54(11), 772–781. <https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1332468>
- Mathew, A., Kurmvanshi, S., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2017). Mechanical Behavior of Castor-Oil-Based Advanced Polyurethane Functionalized with Glycidol and Siloxanes. *JOM*, 69(12), 2501–2507. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2572-7>
- Mathew, A., Kurmvanshi, S., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy- and hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) for biomedical applications. *Journal of Materials Science*, 53(5), 3119–3130. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1757-3>
- Menard, K. P., & Menard, N. R. (2015). Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1–33). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst102.pub2>
- Merlini, C., Soldi, V., & Barra, G. M. O. (2011). Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. *Polymer Testing*, 30(8), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.08.008>
- Miao, S. Da, Liu, Y. Y., Wang, P., & Zhang, S. P. (2011). Castor Oil and Microcrystalline Cellulose Based Polymer Composites with High Tensile Strength. *Advanced Materials Research*, 399–401, 1531–1535. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.1531>
- Milanese, A. C., Cioffi, M. O. H., & Voorwald, H. J. C. (2011). Mechanical behavior of natural fiber composites. *Procedia Engineering*, 10, 2022–2027. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.335>
- Milanese, A. C., Cioffi, M. O. H., & Voorwald, H. J. C. (2012). Flexural behavior of Sisal/Castor oil-Based Polyurethane and Sisal/Phenolic Composites. *Materials Research*, 15(2), 191–197. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000019>
- Miléo, P. C., Mulinari, D. R., Baptista, C. A. R. P., Rocha, G. J. M., & Gonçalves, A. R. (2011). Mechanical behaviour of polyurethane from castor oil reinforced sugarcane straw cellulose composites. *Procedia Engineering*, 10, 2068–2073. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.342>
- Mirzaei, M., Badiei, A. R., Mokhtarani, B., & Sharifi, A. (2017). Experimental study on CO₂ sorption capacity of the neat and porous silica supported ionic liquids and the effect of

- water content of flue gas. *Journal of Molecular Liquids*, 232(3), 462–470.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.104>
- Mishra, A. K., Chattopadhyay, D. K., Sreedhar, B., & Raju, K. V. S. N. (2006). FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. *Progress in Organic Coatings*, 55(3), 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.007>
- Moles, M. D., Scotchford, C. A., & Campbell Ritchie, A. (2014). Oxidation State of a Polyurethane Membrane after Plasma Etching. *Conference Papers in Science*, 2014, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2014/347979>
- Mortazavi-Manesh, S., Satyro, M. A., & Marriott, R. A. (2013). Screening ionic liquids as candidates for separation of acid gases: Solubility of hydrogen sulfide, methane, and ethane. *AIChE Journal*, 59(8), 2993–3005. <https://doi.org/10.1002/aic.14081>
- Mosiewicki, M. A., & Aranguren, M. I. (2013a). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, 49(6), 1243–1256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.034>
- Mosiewicki, M. A., & Aranguren, M. I. (2013b). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal*, 49(6), 1243–1256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.034>
- Mosiewicki, M. a., Dell’Arciprete, G. a., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. (2009). Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-based Polyol and Filled with Wood Flour. *Journal of Composite Materials*, 43(25), 3057–3072. <https://doi.org/10.1177/0021998309345342>
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation.
- Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K., & Brennecke, J. F. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(30), 9001–9009. <https://doi.org/10.1021/jp071897q>
- Natural fibers and their composites. (2008). In *Tribology of Natural Fiber Polymer Composites* (pp. 1–58). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845695057.1>
- Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780323266987>
- Nicholas, J., Mohamed, M., Dhaliwal, G. S., Anandan, S., & Chandrashekhara, K. (2016). Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites. *Composites Part B: Engineering*, 94, 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.059>
- Njungab, E., Lissouck, R. O., Labrugère, C., Ngah, N., Pommier, R., Max, L., ... Ngamveng, J. N. (n.d.). Green gluing of tropical wood Part III : X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis of Frake and Ayous green wood ’ s Glue line . Abstract : *Materials and Structures*, 4–9.
- Northolt, M. (2001). The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution. *Polymer*, 42(19), 8249–8264. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00211-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00211-7)
- Okieimen, F. E., & Bakare, I. O. (2007). Rubber seed oil-based polyurethane composites, fabrication and properties evaluation. *Advanced Materials Research*, 18–19, 233–239. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.18-19.233>
- Oliveira, G. de, & Bourscheidt, D. M. (2017). Multi-sectorial convergence in greenhouse gas emissions. *Journal of Environmental Management*, 196, 402–410. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.034>
- Oushabi, A., Sair, S., Oudrhiri Hassani, F., Abboud, Y., Tanane, O., & El Bouari, A. (2017). The effect of alkali treatment on mechanical, morphological and thermal properties of date palm fibers (DPFs): Study of the interface of DPF–Polyurethane composite. *South*

- African Journal of Chemical Engineering*, 23, 116–123.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.04.005>
- Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J.-F., Pasetto, P., & Khaokong, C. (2013). Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 453–462.
<https://doi.org/10.1002/app.39170>
- Paris, O., & Peterlik, H. (2009). *The structure of carbon fibres. Handbook of Textile Fibre Structure*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845697310.3.353>
- Park, J., Eslick, J., Ye, Q., Misra, A., & Spencer, P. (2011). The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives. *Dental Materials*, 27(11), 1086–1093. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.07.011>
- Pashaei, S., Siddaramaiah, & Syed, A. A. (2010). Thermal Degradation Kinetics of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Clay Nanocomposites by TGA. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 47(8), 777–783.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2010.491756>
- Penoff, M., Schreiner, W., Oyanguren, P., & Montemartini, P. (2012). Fluorinated Polyurethanes: XPS and AFM Characterization. *Macromolecular Symposia*, 321–322(1), 186–190. <https://doi.org/10.1002/masy.201251133>
- Petrović, Z. S., Zavargo, Z., Flynn, J. H., & Macknight, W. J. (1994). Thermal degradation of segmented polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(6), 1087–1095.
<https://doi.org/10.1002/app.1994.070510615>
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009). Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *Chemical Reviews*, 109(12), 6712–6728.
<https://doi.org/10.1021/cr9001947>
- Pothan, L. A., Oommen, Z., & Thomas, S. (2003). Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites, 63, 283–293.
- Prado, M. A., Dias, G., Carone, C., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, C., ... Einloft, S. (2015). Synthetic Ni-talc as filler for producing polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(16), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41854>
- Qiu, X., & Hu, S. (2013). “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials*, 6(3), 738–781.
<https://doi.org/10.3390/ma6030738>
- Raja Shahrom, M. S., Wilfred, C. D., & Taha, A. K. Z. (2016). CO₂ capture by task specific ionic liquids (TSILs) and polymerized ionic liquids (PILs and AAPILs). *Journal of Molecular Liquids*, 219, 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.046>
- Ramdin, M., Amlianitis, A., de Loos, T. W., & Vlugt, T. J. H. (2014). Solubility of CO₂/CH₄ gas mixtures in ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 375, 134–142.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.007>
- Ramdin, M., de Loos, T. W., & Vlugt, T. J. H. (2012). State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(24), 8149–8177.
<https://doi.org/10.1021/ie3003705>
- Ramesh, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2013). Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 48, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.12.004>
- Reeve, D. W., & Tan, Z. (1998). The Study of Carbon-chlorine Bonds in Bleached Pulp with X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 18(4), 417–426. <https://doi.org/10.1080/02773819809349589>
- Richards, E. V. (2001). Design of an apparatus to measure gas solubilities in polymers. *National Library of Canada*, 185.
- Rios, R. B., Stragliotto, F. M., Peixoto, H. R., Torres, A. E. B., Bastos-Neto, M., Azevedo,

- D. C. S., & Cavalcante Jr, C. L. (2013). Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4), 939–951. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000400024>
- Ristić, I. S., Bjelović, Z. D., Holló, B., Mészáros Szécsényi, K., Budinski-Simendić, J., Lazić, N., & Kićanović, M. (2013). Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2), 1083–1091. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2497-x>
- Rodríguez, E., & García, R. (2017). Low-cost hierarchical micro/macroporous carbon foams as efficient sorbents for CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 156, 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.002>
- Rojas, M. F., Bernard, F. L., Aquino, A., Borges, J., Vecchia, F. D., Menezes, S., ... Einloft, S. (2014a). Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO₂ to cyclic carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>
- Rojas, M. F., Bernard, F. L., Aquino, A., Borges, J., Vecchia, F. D., Menezes, S., ... Einloft, S. (2014b). Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO₂ to cyclic carbonate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>
- Romanos, G. E., Schulz, P. S., Bahlmann, M., Wasserscheid, P., Sapalidis, A., Katsaros, F. K., ... Kanellopoulos, N. K. (2014). CO₂ Capture by Novel Supported Ionic Liquid Phase Systems Consisting of Silica Nanoparticles Encapsulating Amine-Functionalized Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), 24437–24451. <https://doi.org/10.1021/jp5062946>
- Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., & Paridah, M. T. (2016). A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials*, 106, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>
- Saha, M. C., Kabir, M. E., & Jeelani, S. (2008). Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 479(1–2), 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.060>
- Samadi, A., Kemmerlin, R. K., & Husson, S. M. (2010). Polymerized Ionic Liquid Sorbents for CO₂ Separation. *Energy & Fuels*, 1(864), 5797–5804. <https://doi.org/10.1021/ef101027s>
- Sánchez-Adsuar, M. S., Pastor-Blas, M. M., & Martín-Martínez, J. M. (1998). Properties of Polyurethane Elastomers with Different Hard/Soft Segment Ratio. *The Journal of Adhesion*, 67(1–4), 327–345. <https://doi.org/10.1080/00218469808011115>
- Santos, E., Albo, J., Daniel, C. I., Portugal, C. A. M., Crespo, J. G., & Irabien, A. (2013). Permeability modulation of Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs) by an external magnetic field. *Journal of Membrane Science*, 430, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.12.009>
- Santos, E., Albo, J., & Irabien, A. (2014). Acetate based Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature. *Journal of Membrane Science*, 452, 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.024>
- Saralegi, A., Etxeberria, A., Fernández-d'Arlas, B., Mondragon, I., Eceiza, A., & Corcuera, M. A. (2013). Effect of H12MDI isomer composition on mechanical and physico-chemical properties of polyurethanes based on amorphous and semicrystalline soft segments. *Polymer Bulletin*, 70(8), 2193–2210. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0930-3>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.

- <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Seymour, R. W., Estes, G. M., & Cooper, S. L. (1970). Infrared Studies of Segmented Polyurethan Elastomers. I. Hydrogen Bonding. *Macromolecules*, 3(5), 579–583. <https://doi.org/10.1021/ma60017a021>
- Shahedifar, V., & Rezadoust, A. M. (2013). Thermal and mechanical behavior of cotton/vinyl ester composites: Effects of some flame retardants and fiber treatment. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(10), 681–688. <https://doi.org/10.1177/0731684413475911>
- Sheltami, R. M., Kargarzadeh, H., & Abdullah, I. (2015). Effects of silane surface treatment of cellulose nanocrystals on the tensile properties of cellulose-polyvinyl chloride nanocomposite. *Sains Malaysiana*, 44(6), 801–810.
- Shi, Y., Zhu, J., Liu, X., Geng, J., & Sun, L. (2014). Molecular Template-Directed Synthesis of Microporous Polymer Networks for Highly Selective CO₂ Capture. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(22), 20340–20349. <https://doi.org/10.1021/am505851u>
- Shinde, S., & Salve, A. V. (2015). Experimental Evaluation of Tensile Strength and Young's Modulus of Woven Jute fiber and Polyurethane Composite. *International Journal of Engineering Research*, 4(8), 446–449. <https://doi.org/10.17950/ijer/v4s8/809>
- Sistla, Y. S., & Khanna, A. (2011). Validation and Prediction of the Temperature-Dependent Henry's Constant for CO₂ –Ionic Liquid Systems Using the Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(11), 4045–4060. <https://doi.org/10.1021/je200486c>
- Sonnenschein, M. F. (2014). *Polyurethanes*. (John Wiley & Sons, Ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118901274>
- Span, R., & Wagner, W. (1996). A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1509–1596. <https://doi.org/10.1063/1.555991>
- Sportelli, M., Picca, R., Ronco, R., Bonerba, E., Tantillo, G., Pollini, M., ... Cioffi, N. (2016). Investigation of Industrial Polyurethane Foams Modified with Antimicrobial Copper Nanoparticles. *Materials*, 9(7), 544. <https://doi.org/10.3390/ma9070544>
- Stojanovic, A., & Keppler, B. K. (2012). Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology*, 47(2), 189–203. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620587>
- Taj, S., Munawar, M. A., & Khan, S. (2007). Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, 44(2), 129–144. Retrieved from http://apps.isiknowledge.com/InboundService.do?product=WOS&action=retrieve&SrcApp=Papers&UT=000258388200018&SID=2E7cMAE37HiPjHo@oAg&SrcAuth=mekentosj&mode=FullRecord&customersID=mekentosj&DestFail=http://access.isiprproducts.com/custom_images/wok_failed_aut
- Tajvidi, M., Falk, R. H., & Hermanson, J. C. (2006). Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4341–4349. <https://doi.org/10.1002/app.24289>
- Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, M. S. (2013). *Polymer Composites, Biocomposites*. *Polymer Composites, Biocomposites* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1002/9783527674220>
- Thomas, S., Pothan, L. A., & Cherian, B. M. (2009). Advances in natural fibre reinforced polymer composites: macro to nanoscales. *International Journal of Materials and Product Technology*, 36(1/2/3/4), 317. <https://doi.org/10.1504/IJMPT.2009.027839>
- Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J., Lee, L. J., & Koelling, K. W.

- (2003). A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(25), 6431–6456.
<https://doi.org/10.1021/ie030199z>
- Tziaila, O., Veziri, C., Papatryfon, X., Beltsios, K. G., Labropoulos, A., Iliev, B., ... Karanikolos, G. N. (2013). Zeolite Imidazolate Framework–Ionic Liquid Hybrid Membranes for Highly Selective CO₂ Separation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(36), 18434–18440. <https://doi.org/10.1021/jp4051287>
- U.S. Department of Commerce National Oceanic & Atmospheric Administration. (n.d.). Global Greenhouse Gas Reference Network. Retrieved from <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/>
- Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, A., & Cheng, Z. (2008a). Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímero*, 9(2), 102–118.
- Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., & Cheng, Z. (2008b). Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*, 31(8), 2076–2082.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800031>
- Valkenburg, M. E. V., Vaughn, R. L., Williams, M., & Wilkes, J. S. (2005). Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, 425(1–2), 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.013>
- Vasco, M. C., Claro Neto, S., Nascimento, E. M., & Azevedo, E. (2017). Gamma radiation effect on sisal / polyurethane composites without coupling agents. *Polímeros*, 27(2), 165–170. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.05916>
- Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 63(9), 1259–1264.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00096-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00096-4)
- Wang, S., Liu, Q., Luo, Z., Wen, L., & Cen, K. (2007). Mechanism study on cellulose pyrolysis using thermogravimetric analysis coupled with infrared spectroscopy. *Frontiers of Energy and Power Engineering in China*, 1(4), 413–419.
<https://doi.org/10.1007/s11708-007-0060-8>
- Wappel, D., Gronald, G., Kalb, R., & Draxler, J. (2010). Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), 486–494.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.012>
- Woo, R. S. C., Chen, Y., Zhu, H., Li, J., Kim, J.-K., & Leung, C. K. Y. (2007). Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photo-degradation. *Composites Science and Technology*, 67(15–16), 3448–3456.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.004>
- Yakushin, V., Stirna, U., Bikovens, O., Misane, M., Sevastyanova, I., & Vilsone, D. (2014). Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Vegetable Oils Amide and Ester Polyols. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 20(3), 277–282.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.20.3.4532>
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 14–27. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9)
- Yousef, E. A. A., Hussain, A. E., & Shoeb, Z. E. (2001). Modification of Castor Oil by Isomerization, Halogenation and Application of Some Modified Products as Plasticizer in Nitrile Rubber Formulations. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 60(5), 383–395.
- Zannen, S., Ghali, L., Halimi, M. T., & Hassen, M. Ben. (2016). Effect of Combined

- Chemical Treatment on Physical, Mechanical and Chemical Properties of Posidonia Fiber. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 06(11), 275–290.
<https://doi.org/10.4236/ampc.2016.611027>
- Zeng, S., Zhang, X., Bai, L., Zhang, X., Wang, H., Wang, J., ... Zhang, S. (2017). Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process. *Chemical Reviews*, 117(14), 9625–9673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00072>
- Zhang, J., Sun, J., Zhang, X., Zhao, Y., & Zhang, S. (2011). The recent development of CO₂ fixation and conversion by ionic liquid. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 1(2), 142–159. <https://doi.org/10.1002/ghg.13>
- Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2014). Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products*, 52, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.043>
- Zhang, Y., Ji, X., Xie, Y., & Lu, X. (2016). Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation. *Applied Energy*, 162, 1160–1170. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.071>