

Polimerización vía radicales libres In-situ en presencia de nanocelulosa: un enfoque sostenible para la obtención de materiales compuestos

David Victoria-Valenzuela *, Ana Beatriz Morales-Cepeda y Sergio Alejandro De La Garza-Tenorio

Laboratorio de polímeros, Departamento de División de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Parque Tecnia (Pequeña Y Mediana Industria) Bahía Aldahir, 89603 Altamira, Tamaulipas, México

* Autor de correspondencia: david.vv@cdmadero.tecnm.mx

Artículo de divulgación científica

Recibido: 27 de septiembre de 2024

Aceptado: 31 de octubre de 2024

Publicado: 6 de noviembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.212>

Resumen: Este trabajo describe las características principales de realizar polimerizaciones vía radicales in-situ (específicamente en suspensión) en presencia de nanocelulosa, con la finalidad de mostrar las ventajas de dicha técnica en la incorporación de este nanomaterial. Es bien sabido que el uso de nanocelulosa como refuerzo en matrices poliméricas está justificado por razones ambientales, ya que, al ser un material biodegradable y derivado de fuentes renovables, no solo permite obtener materiales con propiedades mecánicas específicas, sino que también contribuye a reducir la acumulación de residuos plásticos, promoviendo la economía circular, y aunque la adición de material celulósico de mayor tamaño mediante técnicas in-situ ha sido ampliamente estudiada durante décadas, la incorporación de nanocelulosa en la polimerización vía radicales libres in-situ mediante suspensión para obtener materiales compuestos es relativamente reciente. Debido a que el proceso ocurre en una sola etapa, se convierte en una opción simple y económica para la creación de compuestos de polímero/nanocelulosa, ya que al realizar este tipo de técnica se espera la formación de cadenas poliméricas alrededor de dicho refuerzo, con lo cual se pretende mejorar la compatibilidad entre la fase polimérica y la nanocelulosa evitando la necesidad de tratamientos complicados o la adición de agentes de acoplamiento.

Palabras clave: Polimerización in-situ; Nanocelulosa; Nanocompuestos, Sostenibilidad

Introducción

Para abordar el problema ambiental de la creciente demanda y la disposición inadecuada de polímeros convencionales, se han explorado alternativas que buscan obtener materiales de buena calidad con un menor impacto ambiental. Una de estas opciones es el reciclaje de plásticos, que, aunque viable, tiende a generar materiales de calidad inferior en comparación con los vírgenes (Rahul Tiwari *et al.*, 2023; Xie *et al.*, 2018). Otra alternativa es la utilización de biopolímeros de origen natural para sustituir algunos materiales actuales; sin embargo, reemplazar la mayoría de los polímeros sintéticos no parece posible a corto plazo. Por lo tanto, surge la opción de producir materiales compuestos por una matriz de polímero y un refuerzo natural, los cuales buscan tener propiedades similares a los materiales completamente sintéticos, pero con cierto grado de biodegradabilidad. Su producción se puede realizar de distintas maneras (Arif *et al.*, 2022), entre ellas, la polimerización por radicales libres in situ, llevada a cabo en suspensión en presencia del material de origen natural (Ray y Sain, 2016), lo que significa que la reacción de polimerización transcurre en presencia de ese material, logrando al final obtener el material compuesto. Esto implica un ahorro en cuanto a etapas del proceso.

Entre los materiales de origen biológico que se pueden incorporar en matrices poliméricas destaca la nanocelulosa, la cual es atractiva por su biodegradabilidad y propiedades mecánicas. Históricamente la demanda de este material ha ascendido continuamente, lo que impulsa investigaciones enfocadas en el desarrollo de compuestos que lo utilizan (Poulse *et al.*, 2022). Cabe destacar que, aunque este trabajo se centra en describir el desarrollo de una técnica utilizada para incorporar nanocelulosa en polímeros, cuya finalidad usualmente es mejorar las propiedades mecánicas (como por ejemplo resistencia a la tracción, dureza, permeabilidad) en comparación con el polímero individual, el uso de materiales compuestos con nanocelulosa abarca aplicaciones muy diversas, tales como los biosensores (Gumrah Dumanli, 2017; Kamel 2008; Subhedar *et al.*, 2020), el almacenamiento de energía (Xing *et al.*, 2019; Xiong *et al.*, 2021), aerogeles (Wang *et al.*, 2021) y hasta la fotónica quiral (Lv *et al.*, 2021).

Por otra parte, algo interesante del proceso de polimerización por radicales libres in-situ en presencia de un refuerzo es que, aunque está ampliamente documentado en la elaboración de materiales compuestos, incluidos los materiales celulósicos de dimensiones mayores a las nanométricas, la literatura que reporta su desarrollo en suspensión y utilizando nanocelulosa como reforzante no es muy abundante. Esto puede generar oportunidades de investigación no

solo relacionadas con los productos obtenidos, sino también con aspectos vinculados a su cinética, como establecer las condiciones adecuadas para obtener la mayor cantidad de material en el menor tiempo posible (Victoria-Valenzuela *et al.*, 2023). Debido a esto, el objetivo del presente trabajo es exponer las características principales para llevar a cabo este tipo de técnica resaltando sus ventajas.

Desarrollo

Generalidades de la polimerización *in-situ* via radicales

Esta técnica es un proceso relativamente sencillo que se realiza en presencia de los materiales o componentes finales en los que se incorporará directamente el polímero sintetizado, lo que permite la creación de materiales compuestos a medida que avanza la polimerización. Incorporar nanocelulosa mediante polimerización radical *in-situ* ofrece diversas ventajas en la creación de nanocompuestos, ya que esta técnica permite que las cadenas de polímero se formen alrededor de las fibras de nanocelulosa, mejorando la integración entre el refuerzo y la matriz polimérica, sin requerir tratamientos superficiales complejos o agentes de acoplamiento. Además, el método *in-situ* simplifica la producción al realizarse en una sola etapa, disminuyendo tiempos y costos. Para llevar a cabo este proceso, se requieren monómeros que actúan como materia prima principal para conformar el polímero, así como un iniciador, agua (que, aunque no participa directamente como reactivo, funciona como medio para facilitar el desarrollo de la reacción) y una sustancia estabilizadora que prevenga la aglomeración y coagulación del polímero durante su formación (Ray y Sain, 2016).

A nivel laboratorio, se puede utilizar un matraz como reactor, donde se coloquen todas las sustancias mencionadas, junto con la nanocelulosa, excepto el iniciador, que se debe añadir una vez que la mezcla alcanza la temperatura adecuada o se tengan las condiciones necesarias para su descomposición.

Uno de los objetivos al utilizar esta técnica es dispersar el material de origen natural (en este caso, nanocelulosa) en agua desionizada o destilada, junto con el monómero, para lo cual es necesario la utilización de agitación mecánica vigorosa y constante. Esta mezcla se calienta a una temperatura elevada, generalmente por encima de los 50 °C. Por otra parte, el iniciador que comúnmente es soluble en compuestos orgánicos, se mezcla con una pequeña cantidad de monómero para posteriormente incorporarla al medio de suspensión, una vez que el iniciador entra en contacto con la mezcla, es por acción de la temperatura que este se descompone en fragmentos, los cuales son radicales libres comúnmente conocidos como primarios, estos radicales se dispersan en el medio de reacción y al entrar en contacto con las moléculas de monómero se incorpora a este rompiendo su enlace vinílico (doble) generando radicales monoméricos los cuales reaccionarán

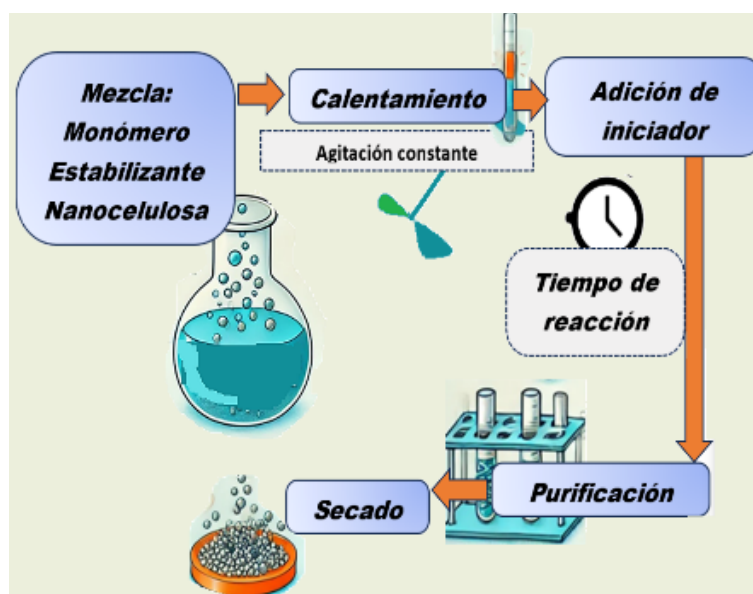


Figura 1. Esquema de las etapas del proceso de polimerización *in-situ* en presencia de nanocelulosa

sucesivamente con otras moléculas de monómero llevándose a cabo la etapa conocida como propagación. Como resultado, se forman gránulos de nanocompuesto de polímero/nanocelulosa en el medio de suspensión, los cuales no coagularan debido a que el estabilizador también funciona como dispersante, y forma una capa alrededor de las partículas en suspensión, evitando que se aglomeren o sedimenten, lo que es especialmente útil en aplicaciones donde se requiere una distribución homogénea de las partículas, el proceso de propagación se desarrolla hasta que dos cadenas poliméricas en crecimiento llegan a reaccionar entre sí, terminando la reacción y formando un polímero inactivo, esto puede ocurrir por un mecanismo de recombinación, donde dos radicales se unen para formar un enlace covalente, o por desproporción, en la que un radical transfiere un átomo de hidrógeno a otro radical, generando dos especies inactivas (Odian, 2004). La reacción tiene lugar durante minutos u horas, dependiendo del tipo de monómero

y las condiciones utilizadas. Una vez que se haya decidido detener la reacción, la suspensión debe ser sometida a un proceso de filtración y lavado con agua caliente para remover el agente estabilizante, y posteriormente se debe realizar otro proceso de centrifugación utilizando en esta ocasión un solvente que permita sedimentar el material compuesto obtenido y subsecuentemente decantar el líquido sobrenadante. Finalmente, para asegurar que el producto obtenido se encuentre lo más puro posible, este es secado a vacío por alrededor de 24 horas. Estas etapas se esquematizan en la Figura 1.

Nanocelulosa como refuerzo

La utilización de nanocelulosa para reforzar polímeros ha resultado muy atractiva debido a sus diversas propiedades, las cuales pueden mejorar significativamente las características mecánicas y funcionales de los materiales compuestos en comparación con las resinas individuales que los componen. Este material, biodegradable y renovable, se presenta como una alternativa sostenible frente a los refuerzos sintéticos, lo cual es especialmente relevante en un contexto donde la preocupación por el medio ambiente y la sostenibilidad está en aumento. La nanocelulosa tiene una alta relación de aspecto (longitud/diámetro), lo que facilita su dispersión en las matrices poliméricas y tiende a aumentar tanto la resistencia como la rigidez del material compuesto en comparación con el polímero independiente, así como a mejorar propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad. Además, su incorporación puede mejorar las propiedades de barrera de los polímeros, lo que resulta crucial para aplicaciones en envases y recubrimientos donde es necesario reducir la permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua. La nanocelulosa también presenta buena compatibilidad con muchos polímeros, permitiendo su incorporación en la matriz sin comprometer la integridad del material. Otra ventaja de este material es la diversidad de formas en las que puede obtenerse (Punia, H. *et al.*, 2021).

La clasificación de la nanocelulosa puede establecerse según las condiciones de producción que afectan sus dimensiones, composición y propiedades, dividiéndose principalmente en tres categorías: nanocristales de celulosa (NCC), nanocelulosa bacteriana (NCB), y celulosa nanofibrilada (CNF) o celulosa microfibrilada (CMF) siendo esta última mencionada debido a que la información que se encuentra reportada en la literatura no converge en un valor específico y algunas dimensiones incluyen rangos nanométricos (Chakrabarty y Teramoto, 2018). Los NCC y CNF se pueden obtener mediante la desintegración de las fibras de celulosa en tamaños nanométricos, mientras que la NCB se forma por la acumulación de azúcares de bajo peso molecular producidos por bacterias aeróbicas. A pesar de las diferencias en su origen, los distintos tipos de nanocelulosa comparten características similares como la alta afinidad por el agua, una gran área superficial específica y un considerable potencial para la modificación química superficial, lo que las hace candidatos atractivos para la investigación y el desarrollo de nuevos productos que puedan ser obtenidos mediante la polimerización vía radicales libres in-situ.

Polímeros atractivos para esta técnica

Para la técnica de polimerización in-situ con nanocelulosa, varios polímeros que se pueden obtener mediante polimerización por radicales libres son candidatos ideales, sin embargo, en términos de sostenibilidad y consumo se pueden mencionar aquellos que han sido más estudiados y cuyo consumo es a gran escala, como el polimetilmetacrilato (PMMA), el poliestireno (PS), y el polietileno tereftalato (PET). El PMMA es especialmente atractivo debido a su claridad óptica y alta resistencia a los impactos, además se cuenta con antecedentes que han realizado esta técnica obteniendo materiales compuestos PMMA/nanocelulosa con mayor rigidez y resistencia térmica en comparación con el PMMA puro (Ray y Sain, 2016), mientras que el PS, conocido por su bajo costo y facilidad de procesamiento, ofrece una combinación adecuada de rigidez y ligereza. Los poliésteres, como el PET, proporcionan resistencia química y estabilidad dimensional. Adicionalmente a las ventajas inherente de estos materiales individuales, se ha reportado que la incorporación de nanocelulosa en matrices poliméricas mediante métodos como la emulsión Pickering o el recubrimiento genera mejoras significativas en sus propiedades. Por ejemplo, en nanocompuestos de PMMA/nanocelulosa, las películas presentan elevadas propiedades ópticas y mecánicas, así como una notable estabilidad térmica (Kim *et al.*, 2020). Asimismo, los nanocompuestos de PS/nanocelulosa muestran un incremento en los módulos de almacenamiento en comparación con el PS puro (Fujisawa, 2020). Por otro lado, al reforzar el PET con nanocelulosa, se lograron mejoras en sus propiedades de barrera, reduciendo las tasas de transmisión de oxígeno y vapor de agua (Lei *et al.*, 2024).

Aspectos a cuidar del proceso

Al llevar a cabo la polimerización por radicales libres in-situ en presencia de nanocelulosa, se deben cuidar múltiples aspectos para asegurar que el proceso sea eficiente y que el producto final cumpla con las especificaciones deseadas. En primer lugar, la preparación y caracterización de la nanocelulosa son fundamentales, ya que las propiedades superficiales podrían influir en su interacción con la matriz (Banerjee, *et al.*, 2014).

La selección de los monómeros es otro aspecto crítico. Es importante elegir monómeros que sean compatibles con la nanocelulosa, como los mencionados en la sección anterior, y que se dispersen adecuadamente en el medio de reacción. Además, la reactividad de los monómeros bajo las condiciones de polimerización debe ser considerada para evitar problemas durante el proceso. La elección de los iniciadores de radicales libres, como peróxidos o azocompuestos, debe ser adecuada y su concentración controlada con precisión, ya que se relacionan directamente con la velocidad de la polimerización y la distribución del tamaño del polímero. Teniendo en cuenta que a mayor conversión se tendrá una mayor viscosidad (O dian, 2004), y la agitación se puede ver comprometida.

Paralelamente, las condiciones del proceso, como el medio de reacción, la temperatura y el tiempo, deben ser cuidadosamente controladas, ya que el medio de reacción debe permitir una dispersión adecuada de la nanocelulosa y la polimerización continua de los monómeros. La temperatura y el tiempo de polimerización deben ser optimizados para evitar reacciones descontroladas, y asegurar una estructura homogénea en el polímero resultante.

Una vez obtenido el material compuesto, es crucial analizar su morfología y estructura para garantizar una distribución uniforme de la nanocelulosa en la matriz polimérica (Ray y Sain 2016). Las propiedades mecánicas del material, como la resistencia, elasticidad y dureza, deben ser evaluadas para asegurar que cumplan con las especificaciones requeridas. También se debe considerar la estabilidad química y la durabilidad del material, incluyendo su resistencia a la humedad, temperatura y exposición a diversos agentes químicos.

Finalmente, la escalabilidad del proceso desde el laboratorio hasta la producción a gran escala es un aspecto llamativo para realizar investigaciones científicas, ya que la reproducibilidad y consistencia del proceso deben ser evaluadas para garantizar que el material final sea uniforme y cumpla con las especificaciones en grandes volúmenes. Además, los costos asociados con la producción y el procesamiento de la nanocelulosa y el polímero resultante deben ser considerados, así como la disponibilidad de materiales y reactivos, para asegurar una viabilidad económica en la fabricación industrial. Abordar todos estos aspectos de manera integral pueden contribuir a mejorar el proceso de polimerización y a obtener materiales compuestos con las propiedades deseadas y una alta calidad.

A diferencia de otros métodos de incorporación de refuerzos, como la mezcla mecánica, la polimerización in-situ permite que el polímero se forme directamente alrededor de las fibras o nanopartículas de celulosa, lo que mejora la interacción interfacial entre ambos componentes (Ray y Sain 2016). Esta técnica también permite un control más preciso sobre la morfología y la estructura del nanocompuesto, lo que se traduce en una mayor homogeneidad del material. Además, la polimerización in-situ puede realizarse a temperaturas relativamente moderadas, lo que es beneficioso para evitar la degradación térmica de la nanocelulosa. Otra ventaja importante es que esta técnica facilita la búsqueda de nanocompuestos con propiedades específicas al probar distintas concentraciones de nanocelulosa.

Finalmente, es importante considerar la realización de estudios cinéticos antes de llevar a cabo este tipo de reacciones a gran escala, debido a que se ha reportado que la presencia de este material tiende a afectar la evolución de la conversión de monómero a polímero (Victoria-Valenzuela *et al.*, 2023), lo que puede traer como consecuencia pérdidas en el control de la temperatura y problemas en los materiales y equipos, debido a la elevada viscosidad del producto.

Conclusiones

La polimerización vía radicales in-situ en presencia de nanocelulosa desarrollada en suspensión representa una estrategia adecuada y atractiva para la síntesis de diversos nanocompuestos, ya que con su utilización se espera obtener fácilmente una buena compatibilidad entre la fase polimérica y la nanocelulosa, facilitando la búsqueda de la obtención de materiales con mejores propiedades mecánicas, térmicas y de barrera, sin la necesidad de tratamientos previos complejos o agentes de acoplamiento. Además, el uso de nanocelulosa, un recurso renovable, promueve la

sostenibilidad de estos materiales, alineándolos con las tendencias actuales hacia el desarrollo de productos que impacten en menor medida al medio ambiente. La versatilidad del proceso permite su aplicación en diversas combinaciones de monómeros y tipos de nanocelulosa, abriendo nuevas posibilidades para la creación de materiales avanzados con potencial en una amplia gama de industrias.

Bibliografía

- Arif, Z. U., Khalid, M. Y., Sheikh, M. F., Zolfagharian, A., & Bodaghi, M. (2022). Biopolymeric sustainable materials and their emerging applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(4), 108159. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108159>.
- Banerjee, M., Sain, S., Mukhopadhyay, A., Sengupta, S., Kar, T., & Ray, D. (2014). Surface treatment of cellulose fibers with methylmethacrylate for enhanced properties of in situ polymerized PMMA/cellulose composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(2), <https://doi.org/10.1002/app.39808>.
- Chakrabarty, A., & Teramoto, Y. (2018). Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them. *Polymers*, 10, 517. <https://doi.org/10.3390/polym10050517>.
- Dumanli, A. G. (2017). Nanocellulose and its composites for biomedical applications. *Current Medicinal Chemistry*, 24(5), 512-528. <https://doi.org/10.2174/0929867323666161014124008>.
- Fujisawa, S. (2021). Material design of nanocellulose/polymer composites via Pickering emulsion templating. *Polymer Journal*, 53(1), 103–109. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-00408-4>.
- Kamel, S. (2008). Pharmaceutical significance of cellulose: A review. *Express Polymer Letters*, 2, 758-778. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.90>.
- Kim, D. W., Shin, J., & Choi, S. Q. (2020). Nano-dispersed cellulose nanofibrils-PMMA composite from Pickering emulsion with tunable interfacial tensions. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116762. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116762>.
- Lei, W., Hou, J., Fang, C., Qin, J., Zhou, X., & Li, L. (2024). High-efficiency modification of PET by the low addition of a self-assembled functional nanocellulose film prepared from waste paper. *Polymer Composites*, 45(13), 12453–12467. <https://doi.org/10.1002/pc.28648>.
- Lv, P., Lu, X., Wang, L., & Feng, W. (2021). Nanocellulose-based functional materials: From chiral photonics to soft actuator and energy storage. *Advanced Functional Materials*, 31, 2104991. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104991>.
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
- Poulose, A., Parameswaranpillai, J., George, J. J., Gopi, J. A., Krishnasamy, S., Dominic, C. D. M., Hameed, N., Salim, N. V., Radoor, S., & Sienkiewicz, N. (2022). Nanocellulose: A fundamental material for science and technology applications. *Molecules*, 27, 8032. <https://doi.org/10.3390/molecules27228032>.
- Punia, H., Tokas, J., Bhadu, S., Rani, A., Sangwan, S., Kamboj, A., Yashveer, S., & Baloda, S. (2021). Nanocellulose as reinforcement materials for polymer matrix composites. En A. Barhoum (Ed.), *Handbook of Nanocelluloses*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-62976-2_25-1.
- Ray, D., & Sain, S. (2016). In situ processing of cellulose nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 19-37. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.09.007>.
- Subhedar, A., Bhaduria, S., Ahankari, S., & Kargarzadeh, H. (2020). Nanocellulose in biomedical and biosensing applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 587-600. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.217>.
- Tiwari, R., Azad, N., Dutta, D., Yadav, B. R., & Kumar, S. (2023). A critical review and future perspective of plastic waste recycling. *Science of The Total Environment*, 881, 163433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163433>.
- Victoria-Valenzuela, D., Morales-Cepeda, A. B., & Cárdenas-Rangel, E. I. (2023). Toward an understanding of the effects of nanocellulose during the free-radical polymerization reactions. Kinetic aspects of suspension-free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence and absence of nanocellulose. *Journal of Polymer Research*, 30(6), 252. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03637-2>.
- Wang, S., Meng, W., Lv, H., Wang, Z., & Pu, J. (2021). Thermal insulating, light-weight and conductive cellulose/aramid nanofibers composite aerogel for pressure sensing. *Carbohydrate Polymers*, 270, 118414. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118414>.
- Xie, S., Zhang, X., Walcott, M. P., & Lin, H. (2018). Applications of cellulose nanocrystals: A review. *Engineered Science*, 2(16), 4-16. <https://doi.org/10.30919/es.1803302>.
- Xing, J., Tao, P., Wu, Z., Xing, C., Liao, X., & Nie, S. (2019). Nanocellulose-graphene composites: A promising nanomaterial for flexible supercapacitors. *Carbohydrate Polymers*, 207, 447-459. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.010>.
- Xiong, C., Xu, J., Han, Q., Qin, C., Dai, L., & Ni, Y. (2021). Construction of flexible cellulose nanofiber fiber@graphene quantum dots hybrid film applied in supercapacitor and sensor. *Cellulose*, 28, 10359-10372. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04178-x>.