



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Campus Tuxtepec

COMPOSITOS HÍBRIDOS DE MATRIZ
CELULÓSICA Y REFORZANTES INORGÁNICOS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Tesis que presenta:

L.C.Q. María Concepción Rodríguez Robledo

Para obtener el grado académico de:

Maestra en Ciencias Químicas

Director:

Dra. Martha Emília Poisot Vázquez

Co-director:

Dra. Patricia Ponce Peña

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México, 2017.



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

OFICIO	DEP/2017/001
ASUNTO	Autorización de impresión de tesis

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 26 de Abril de 2017

L. P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL
JEFA DE SERVICIOS ESCOLARES
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Sirva la presente para informarle que el jurado del examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas de la C. María Concepción Rodríguez Robledo, matrícula 14130008, ha autorizado la impresión del manuscrito que lleva por título "**Compositos híbridos de matriz celulósica y reforzantes inorgánicos**" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante.

Sin otro asunto en particular, me despido quedando atento ante cualquier duda y deseándole suerte en todas sus actividades.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chi ji ju



Dr. MARIO VALERA ZARAGOZA
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

C.c.p. María Concepción Rodríguez Robledo
C.c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO	DEP/2017/107
ASUNTO	Jurado asignado para examen de grado MCQ

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México a 26 de Febrero de 2017

C. MARÍA CONCEPCIÓN RODRÍGUEZ ROBLEDO
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

Por este medio le informo que el jurado de su examen para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas estará integrado por los siguientes investigadores.

Dr. Aurelio Ramírez Hernández	UNPA	Presidente
Dr. Efraín Rubio Rosas	BUAP	Vocal
Dr. Adolfo López Torres	UNPA	Secretario
Dr. Oscar Abelardo Ramírez Marroquín	UNPA	1er Suplente
Dra. María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce	UNPA	2º Suplente

Sin más por el momento, le envío saludos cordiales.

Atentamente

terra uberrima, mens aperta
Bou Lo-tama, chi ji ju



DR. MARIO VALERA ZARAGOZA
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

M. EN C. HÉCTOR LÓPEZ ARRIANA
Vice-rector Académico
Vo. Bo.



C.c.p. Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez – Directora de tesis.
C.c.p. L. P. Yesenia Barrientos Arenal – Jefa de Servicios Escolares.
C.c.p. Archivo.

CAMPUS TUXTEPEC
C. Circuito central No. 200, Col. Parque Industrial.
C.P. 38301, Tuxtepec, Oax.
Tel. 01(287)8759240

www.unpa.edu.mx

CAMPUS LOMA BONITA
Av. Ferrocarril S/N, Ciudad universitaria.
C.P. 68400, Loma Bonita, Oax.
Tel. 01(281)8729230

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Declaro que la presente Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, la cual lleva por título “Compositos híbridos de matriz celulósica y reforzantes inorgánicos” fue elaborada totalmente por mí y revisada por mi director y co-director de tesis. Todos los fragmentos recabados de textos han sido referenciados como tal.

Se agradece explícitamente a aquellos que han facilitado algún equipo o método durante la realización de este trabajo.

Atentamente



LCQ. María Concepción Rodríguez Robledo

Este proyecto de tesis el cual lleva por título “Compositos híbridos de matriz celulósica y reforzantes inorgánicos”, fue realizada en el laboratorio de química aplicada ubicado en la Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec y en el laboratorio de nacional de nano y biomateriales (LANNBIO) ubicado en el centro de investigación y estudios avanzados (CINVESTAV) del IPN unidad Mérida.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de una u otra forma hicieron posible la realización de este proyecto, ya sea de manera directa o indirecta con su apoyo y motivación.

Se agradece al CONACYT, por los apoyos otorgados durante mis estudios de maestría en ciencias químicas, beca de posgrado y beca de mujer indígena y por apoyo otorgado al proyecto 215555 a cargo de la Dra. Martha Poisot.

Agradezco a mis directoras de tesis la Dra. Martha Emilia Poisot Vázquez y la Dra. Patricia Ponce Peña por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección, brindándome su apoyo, paciencia, y permitirme poner en práctica los conocimientos adquiridos a lo largo de mis años de estudio, así como obtener nuevos conocimientos y habilidades.

Le agradezco a los revisores de este trabajo por su tiempo y sus observaciones las cuales ayudaron a mejorar esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Patricia Quintana y al Laboratorio Nacional de Nano y Bio-materiales del CINVESTAV unidad Mérida, por el apoyo brindado para la realización de la caracterización de las muestras obtenidas en este proyecto.

A la Universidad del Papaloapan Campus Tuxtepec, por los conocimientos y experiencias adquiridos a lo largo de la etapa que curse en esta institución, así como por haberme permitido conocer a grandes personas que hoy forman parte de mi vida.

Les agradezco a mis profesores por los conocimientos otorgados en mi etapa de formación tanto en Licenciatura como en Maestría.

Dr. Omar Viñas Bravo le agradezco por su apoyo, sus consejos y su motivación que me ha brindado desde el inicio de mi formación, fue un excelente tutor y es un muy buen amigo.

A mi familia en especial a mis padres por siempre estar a mi lado apoyándome en cada etapa de mi vida alentándome para seguir adelante, a mis hermanas Mirthsa, Elizabeth y Guadalupe.

A mis amigos del Cinvestav que me brindaron su apoyo y amistad en mi estancia en Mérida, principalmente a Ivan y Andrea que no solo me apoyo en la medición de mis muestras si no también se convirtió en una muy buena amiga.

A todos mis amigos quienes siempre han estado junto a mí, pero en especial a los que han tenido más paciencia conmigo, Jair, Narelle, Kristy, Chely, gracias por todo su apoyo y amista, también le agradezco a Luz Quevedo, a la química Lety y al ing. Juan por todo su apoyo.

Le agradezco a la Don Emilo, Ana, Dra. Rubi y Palomita por su amistad, cariño y apoyo que me han brindado.

Por ultimo le agradezco a Richard por ser esa persona tan especial en mi vida y estar siempre a mi lado apoyándome en cada momento de mi vida, animándome a seguir adelante.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	14
RESUMEN	15
SUMMARY	16
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1 <i>Compositos</i>	17
1.2 <i>Celulosa</i>	19
1.3 <i>Dióxido de silicio</i>	21
1.4. <i>Referencias</i>	22
2. ANTECEDENTES	25
2.1. <i>Referencias</i>	29
3. JUSTIFICACION	31
4. HIPÓTESIS	32
5. OBJETIVO	33
5.1. <i>Objetivo general</i>	33
5.2. <i>Objetivos específicos</i>	33
6. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS	34
6.1. <i>Experimentos</i>	35
6.2. <i>Caracterización</i>	37
6.3. <i>Referencias</i>	38
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
7.1. <i>Espectroscopia infrarrojo</i>	39
7.2. <i>Difracción de rayos X</i>	55
7.3. <i>Análisis térmico</i>	62
7.3.1. <i>Análisis térmico gravimétrico</i>	62
7.3.2. <i>Calorimetría diferencial de barrido</i>	68
7.4. <i>Microscopia electrónica de barrido</i>	73
7.5. <i>Referencias</i>	86
8. CONCLUSIONES	89

9. PERSPECTIVAS	90
------------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Tipos de compositos según su reforzante.	18
Figura 1.2.- Localización de la celulosa en las plantas.	19
Figura 1.3.- Molécula de celulosa a), distribución de regiones cristalinas y amorfas en las fibras b), celulosa nanocristalina c).	20
Figura 1.4.- Interacciones inter e intramoleculares entre dos cadenas de celulosa..	20
Figura 1.5.-Acumulaciones de desecho de celulosa, afueras de Ontario, 2011.	21
Figura 1.6.- Estructura del dióxido de silicio cristalino y amorfo.	22
Figura 2.1.- Preparación de compositos por método de intercambio de disolvente.	29
Figura 6.1.- Preparación de la celulosa acetogel.....	34
Figura 6.2.- Preparación de los compositos híbridos.....	34
Figura 7.1.- Espectro de IR de C20, línea discontinua; de NSi, línea azul y de CP1, línea negra.....	40
Figura 7.2.- Espectro de IR de CP1, línea negra y CP2, línea roja discontinua.	42
Figura 7.3.- Espectro de IR de CP3, línea negra y CP4, línea roja discontinua.	43
Figura 7.4.- Espectro de IR de CP5, línea negra, CP6, línea roja y CAR, línea punteada verde.	44
Figura 7.5.- Espectro de IR de CP7, línea negra, CP8, línea roja y CAR, línea punteada verde.	45
Figura 7.6.- Espectro de IR de CP9, línea negra, CP10 línea roja, y CAR línea punteada verde.	45
Figura 7.7.- Espectro de IR de CP15, línea negra, CP16, línea roja y ASi, línea punteada azul y la Figura 7. 4.....	47

Figura 7.8.- Espectro de IR de CP17, línea negra y CP18, línea roja y ASi, línea punteada azul, Figura 7. 5.	49
Figura 7.9.- Espectro de IR de CP19, línea negra y CP20, línea roja y ASi, línea punteada azul.	50
Figura 7.10.- Espectro de IR de CP1, línea negra y CP2, línea roja y NSi línea punteada azul.	51
Figura 7.11.- Espectro de IR de CP21, línea negra y CP22, línea roja y ASi, línea punteada azul.	52
Figura 7.12.- Espectro de IR de CP3, línea negra y CP4, línea roja y NSi línea punteada azul.	53
Figura 7.13.-Espectro de IR de CP1, línea negra, CP2, línea roja, CP11, línea azul y CP12, línea verde.	54
Figura 7.14.-Espectro de IR de CP3, línea negra, CP4, línea roja, CP13, línea azul y CP14, línea verde.	54
Figura 7.15.- Difractograma de las matrices C20, línea negra y AG20, línea roja. ...	56
Figura 7.16.- Difractograma de los reforzantes NSi, línea roja; ASi, línea negra y CAR, línea azul.	57
Figura 7.17.- Difractograma de compositos de C20 y AG20 con CAR constante.....	57
Figura 7.18.- Difractograma de los compositos de C20 variando la concentración de NSi.....	58
Figura 7.19.- Difractograma de compositos de C20 con NSi o ASi y CAR constante, CP6, línea roja y CP16, línea negra.....	59
Figura 7.20.- Difractograma de compositos de AG20 con NSi o ASi y CAR constante	60
Figura 7.21.- Difractograma de compositos de C20 y AG20 con reforzantes constantes.....	61
Figura 7.22.- Termograma de compositos de C20 y AG20 con NSi.	63
Figura 7.23.- Termograma de compositos de C20 y AG20 con NSi y CAR constante.	64

Figura 7.24.- Termograma de compositos de C20 o AG20 y ASi, CAR.	66
Figura 7.25.- Termograma de compositos de C20 y AG20 con ASi.....	66
Figura 7.26.- Termograma de compositos de C20 reforzados con NSi y CAR.	69
Figura 7.27.- Termograma de compositos de C20 reforzados con ASi y CAR.	70
Figura 7.28.- Termograma de DSC de los compositos realizados con AG20, NSi y NSi/CAR.....	71
Figura 7.29.- Termograma de DSC de los compositos elaborados con AG20, ASi y ASi /CAR.....	72
Figura 7.30.- Micrografía del composito CP1a X20,000 y CP1bX100,000.	74
Figura 7.31.- Micrografía del composito CP2a X20,000 y CP2b X100,000.	75
Figura 7.32.- Micrografía del composito CP3a X100,000 y CP3b X200,000.	75
Figura 7. 33.- Micrografía del composito CP4a X50,000 y CP4b X100,000.	76
Figura 7.34.- Micrografía de CP5a X5,000 y CP5b X100,000.....	77
Figura 7.35.- Micrografía del composito CP6a X10,000 y CP6b X100,000.	78
Figura 7.36.- Micrografía del composito CP7a X20,000 y CP7b X100,000.	78
Figura 7.37.- Micrografía de CP8a X20,000 y CP8b X100,000.....	79
Figura 7.38.- Micrografía de CP15a X100,000 y CP15b X200,000.....	80
Figura 7.39.- Micrografía de CP16a X50,000 y CP16b X100,000.....	81
Figura 7.40.- Micrografía de CP17a X100,000 y CP17b X200,000.....	81
Figura 7.41.- Micrografía de CP18a X50,000 y CP18b X200,000.....	82
Figura 7.42.- Micrografía de CP20a X100,000 y CP20b X200,000.....	83
Figura 7.43.- Micrografía de CP21a X100,000 y CP21b X200,000.....	84
Figura 7.44.- Micrografía de CP22a X100,000 y CP22b X200,000.....	84

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 6.1.- Reactivos empleados y técnicas de caracterización.....	35
Tabla 6.2.- Compositos de celulosa hidrofílica*.	35
Tabla 6.3.- Compositos d celulosa hidrofóbica*.	36

Tabla 6.4.- Compositos de celulosa, celulosa acetogel, SiO ₂ y carbón activado*.....	36
Tabla 6.5.- Composito de celulosa*/ silica* / carbón activado**	37
Tabla 7.1.- Asignación de las bandas de vibración de IR.	40
Tabla 7.2.- Temperaturas obtenidas por DTG de los compositos de NSi y ASi.	67
Tabla 7. 3.- Porcentaje en pérdida de peso total del composito y porcentaje de peso remanente.	67
Tabla 7.4.- Temperatura de inicio de las transiciones exotérmicas por DSC.	73

ABREVIATURAS

AG20	Celulosa Sigma aldrich de 20 μ – acetogel
AMIMCI	1-etil-acetato de 3-metilimidazolio
ASi	SiO ₂ , aerosil 200 de 12 nm, marca EVONIK, 200m ² /g.
C20	Celulosa Sigma aldrich C8002 de 20 μ
CAR	Carbón activado Sigma aldrich 7440-44-0, 150 μ
CBCA	Ceniza de bagazo de caña de azucar
CP	Composito
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada del análisis térmico gravimétrico
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
MMA	Metacrilato de metilo
NSi	SiO ₂ marca AVAN-nanoSiL, 100 nm
PDDA	Policloruro de dialildimetilamonio
PSS	Poli 4-estirensulfonato de sodio
PVP	Polivinil pirrolidona
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SiO ₂	Dióxido de silicio
TEOS	Tetraetoxisilano
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMOS	Tetrametilortosilicato
TMSPM	3-trimetoxisilil propil metacrilato de silano

RESUMEN

En los últimos años las investigaciones en el área de ciencias de los materiales se han enfocado en la búsqueda de nuevos materiales, que posean propiedades similares o superiores a los ya existentes, aunado a un menor impacto ambiental y costo de producción; por lo que, se ha regresado a evaluar el potencial de los biopolímeros, como lo son la celulosa, el almidón, quitina entre otros; la desventaja de emplear fibras naturales en los materiales, son las pobres propiedades mecánicas que pueden ser mejoradas con compuestos de refuerzo, es decir, desarrollando así materiales compuestos.

En este proyecto se obtuvo un material compuesto híbrido, empleando como matriz a la celulosa y como reforzante al dióxido de silicio (SiO_2). Las fibras de celulosa fueron modificadas, realizándose dos intercambios de disolvente, el primero con etanol y por último con acetona, mientras que la dispersión de las partículas de SiO_2 fue realizada con un baño ultrasónico. Una vez obtenidos los composites fueron analizados mediante las técnicas FTIR, DRX, TGA-DTG, DSC y SEM, con la finalidad de estudiar la interacción entre la matriz celulósica y el SiO_2 , así como describir la dispersión de las partículas de SiO_2 en la matriz.

Encontrándose al disminuir el tamaño de partícula de los reforzantes se mejora la dispersión de estos sobre la matriz, al igual que al modificar superficialmente la matriz celulósica a través del método de intercambio de disolvente se da una mejor interacción entre los reforzantes y la matriz.

SUMMARY

In recent years research has focused on the search for new materials, which have properties similar or superior to those already in existence, coupled with a lower environmental impact and cost of production, which has been re-evaluated the potential of Biopolymers, such as cellulose, starch, chitin, among others, the disadvantage of the natural fibers used as a material are the poor mechanical properties, which can be improved with reinforcing compounds, ie by developing composites or Composites.

In this project a hybrid composite material was obtained, using silicon dioxide (SiO_2) as cellulose matrix. The cellulose fibers were modified, with two exchanges of solvent, the first with ethanol and finally with acetone, while the dispersion of the SiO_2 particles was performed with an ultrasonic bath. Once the composites were obtained, they were analyzed using FTIR, DRX, TGA, DSC and SEM techniques, in order to study the interaction between the cellulosic matrix and SiO_2 , as well as to describe the dispersion of the SiO_2 particles in the matrix.

Finding that by decreasing the particle size of the reinforcers improves the dispersion of this on the matrix, just as by modifying superficially the cellulosic matrix through the solvent exchange method gives a better interaction between the reinforcers and the matrix

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación al medio ambiente ha generado diversos efectos nocivos a la flora y fauna, que aumentan día a día, por lo que esfuerzos científicos se concentran en buscar soluciones puntuales a estos problemas. Los nuevos materiales derivados de fibras naturales que presentan propiedades similares a los materiales convencionales derivados del petróleo, convirtiéndose en una opción ante este problema ambiental. Sin embargo, sus costos de producción y consumo energético deben ser afinados para poder presentarlos como una vía sustentable de sustitución de los materiales utilizados hoy día. Una respuesta a estas demandas son los materiales compuestos o compositos.

1.1 Compositos

Los compositos son materiales constituidos por dos o más componentes de propiedades físicas y químicas características, pero que al ser combinados generan un nuevo material de propiedades físico-químicas diferentes a las de sus componentes individuales. Los componentes permanecen inmiscibles e identificables en el nuevo material ⁽¹⁾. En todo composito se pueden encontrar dos fases, las cuales se denominan matriz y reforzante. La matriz se encuentra continua y en mayor proporción que el reforzante dispersado en la misma. Los compositos pueden clasificarse con base en la matriz que lo forma: cerámicos, poliméricos y metálicos ⁽²⁾; o por sus reforzantes: partículas, fibras y laminares ⁽³⁾, (Figura 1.1). Aquellos compositos reforzados con partículas presentan propiedades isotrópicas mientras que los reforzados con fibras pueden presentar comportamiento isotrópico o anisotrópico y los compositos laminares presentan anisotropía ⁽⁴⁾. El desempeño de los compositos depende de cuatro factores muy importantes: las propiedades de la matriz, las propiedades del reforzante, la interacción matriz-reforzante y la dispersión del reforzante en la matriz.

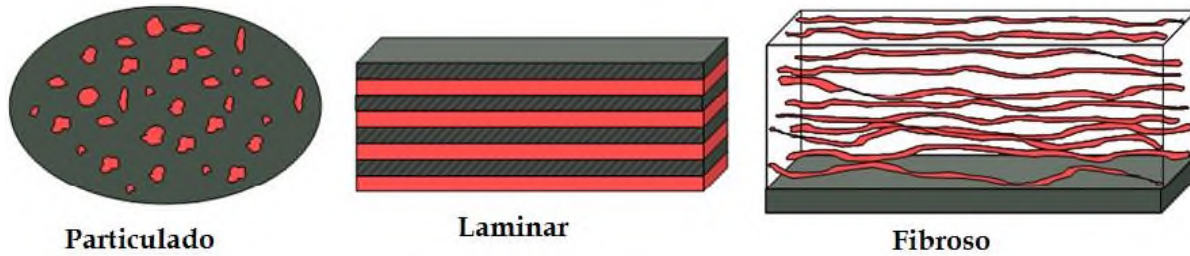


Figura 1.1.- Tipos de composites según su reforzante ⁽¹⁾.

En cuanto a los biocomposites o composites verdes, se caracterizan por contener al menos un componente de origen natural, ya sean fibras naturales (vegetal o animal) o de origen mineral, mientras que los nanocomposites se caracterizan por contener al menos un componente de escala nanométrica. Por otro lado, tenemos a los composites híbridos los cuales están constituidos por una parte orgánica y una parte inorgánica, los más conocidos contienen generalmente polímeros y un material de origen inorgánico. La interacción de los componentes orgánico/inorgánico puede generar un efecto sinérgico en el nuevo material híbrido resultante por lo que sus propiedades son mejores convirtiendo a estos materiales de gran interés para diversas aplicaciones ^(5, 6). Se busca la generación de eco-materiales cuyo componente principal son fibras naturales, por ejemplo, la celulosa.

Este trabajo se enfoca en estudiar un composite híbrido de matriz celulósica y reforzante inorgánico, principalmente dióxido de silicio y en menor proporción carbono amorfo; para simular el composite híbrido obtenido de la celulosa de fibra corta (desecho del reciclado de papel), y la ceniza (bagazo de caña de azúcar), denominado en lo sucesivo CBCA. Esta última contiene de 3-5% de carbono amorfo aunado a la silica, componente principal de la CBCA. A continuación se explica con amplitud las características de los dos componentes mayoritarios de dicho composite híbrido.

1.2 Celulosa

La celulosa es el biopolímero natural más abundante en la naturaleza, y se caracteriza por ser una cadena larga de glucopiranosos unida a través de enlaces β -1,4-glucosídicos; la fuente más abundante de celulosa proviene de origen vegetal, pero también se puede obtener celulosa del metabolismo bacteriano y de algunas especies de animales marinos llamados tunicados (7-10).

La composición química y la estructura de las fibras naturales es muy complicada, cada fibra es esencialmente un compuesto en el cual las microfibrillas de celulosa semicristalina y rígida están embebidas en una matriz suave compuesta principalmente por lignina y hemicelulosa (11). Las fibras de celulosa son agregados policristalinos, los cuales poseen regiones cristalinas separadas por regiones amorfas (12), ver Figuras 1.2 y 1.3.

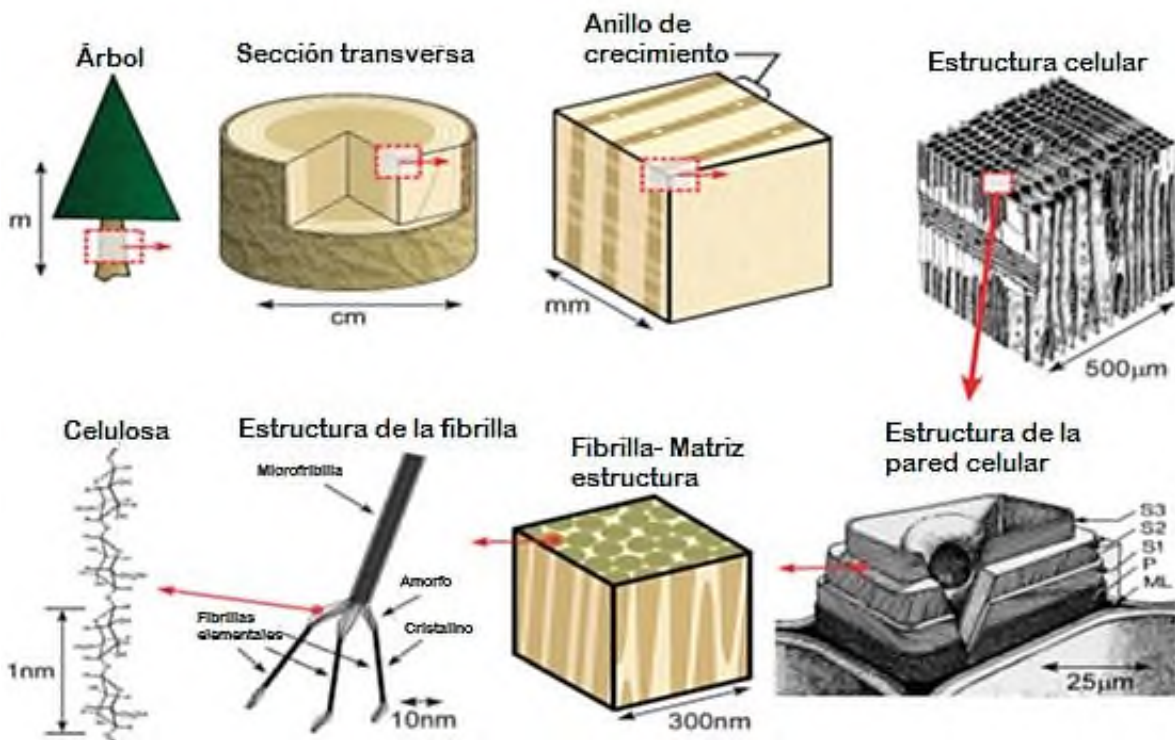


Figura 1.2.- Localización de la celulosa en las plantas (7).

La cadena de celulosa tiene un grado de polimerización mínimo de 200 monómeros de glucosa (13). Su estructura es lineal o ramificada, con enlaces de puentes de

hidrógeno inter e intramoleculares entre los grupos hidróxilo de celulosa, lo que le confiere la propiedad de insolubilidad en agua ⁽¹⁴⁾, ver Figura 1.4.

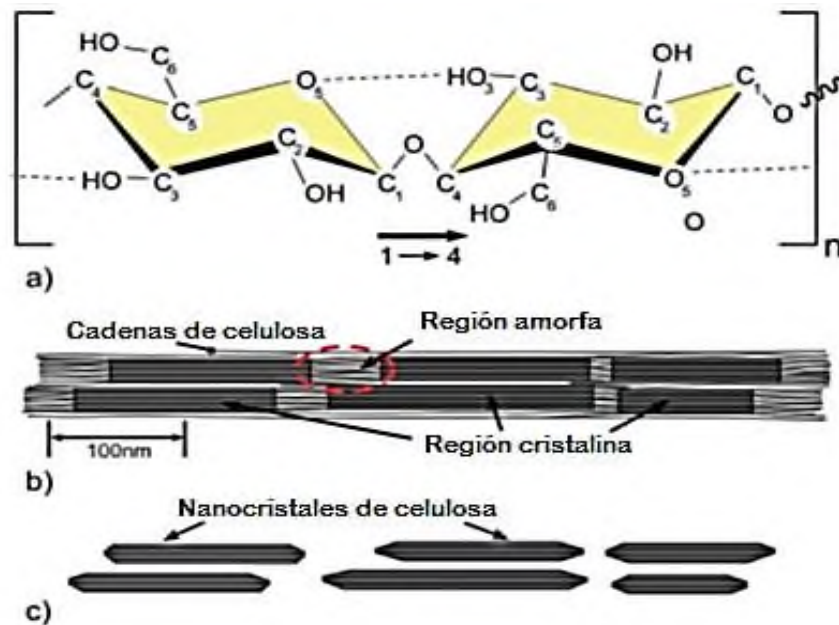


Figura 1.3.- Molécula de celulosa a), distribución de regiones cristalinas y amorfas en las fibras b), celulosa nanocristalina c) ⁽⁷⁾.

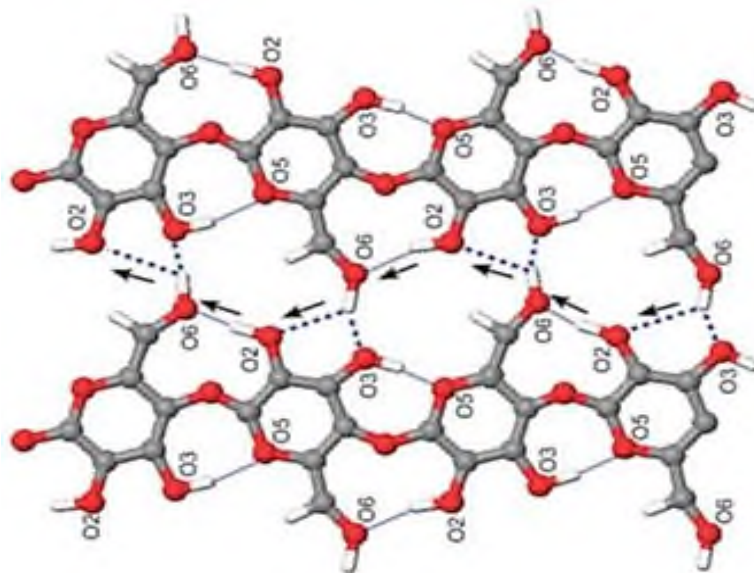


Figura 1.4.- Interacciones inter e intramoleculares entre dos cadenas de celulosa ⁽⁷⁾.

En este trabajo se eligió usar celulosa de fibra corta que es el residuo del proceso de reciclado de papel debido a la gran cantidad de residuo generada por la industria

del papel en todo el mundo, En la Figura 1.5 se presenta una imagen satelital de acumulaciones de celulosa de rechazo a las afueras de la ciudad de Ontario en Canada ⁽¹⁵⁾. En la ciudad de Tuxtepec se encuentra una fábrica productora de papel reciclado la cual produce 80 toneladas de residuos de celulosa diariamente.



Figura 1.5.-Acumulaciones de desecho de celulosa, afueras de Ontario, 2011 ⁽¹⁵⁾.

1.3 Dióxido de silicio

Las estructuras cristalinas que adopta el dióxido de silicio (SiO_2), (cuarzo, cristobalita, stishovita, entre otras) se basan en unidades tetraédricas de SiO_4 donde cada átomo de silicio se encuentra unido a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se enlaza al átomo vecino de silicio, y estas estructuras difieren entre sí por las posiciones relativas que adoptan entre si los tetraedros ⁽¹⁶⁾, ver Figura 1. 6.

El silicio es uno de los elementos más abundantes en el planeta; el 78% de la corteza terrestre está compuesta de silicio y oxígeno. El SiO_2 es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza formado a partir de la unión tetraédrica de silicio y oxígeno, se encuentra en diferentes formas, la forma más pura es el cuarzo, en su forma hidratada se encuentra como ópalo, de manera amorfa se le encuentra como arena, pero también se puede encontrar como ácido silícico. El SiO_2 puede ser

sintético y obtener estructuras cristalinas o amorfas dependiendo su velocidad de enfriamiento ^(17, 18). (Figura 1.6)

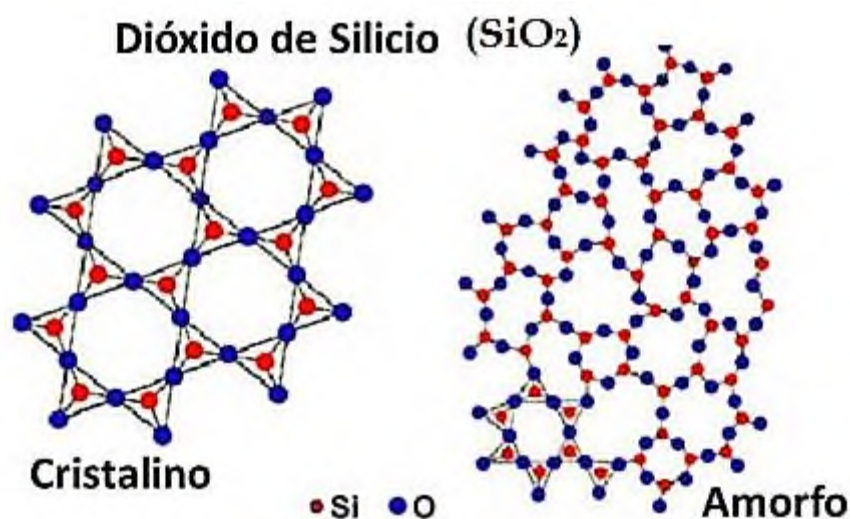


Figura 1.6.- Estructura del dióxido de silicio cristalino y amorfo ⁽¹⁹⁾.

El dióxido de silicio también denominado sílice se encuentra formando parte de algunas plantas siendo absorbido por ellas del medio como un componente inerte, el cual les ayuda a cumplir funciones estructurales o aumenta su resistencia ⁽²⁰⁾.

1.4. Referencias

1. Acosta B., Antúnez J, Castiello F. R., Contreras O. E., Cornejo J.M., Cota E, Curiel M. A., Durán A., Cruz M. P, Estrada M. A., Evangelista V, Fuentes S., Heiras J. L., Flores H., Jaime O. E., López C, Lugo E. , Machorro R., Madrigal D., Maytorena J. A., Morales L., Núñez G. A., Olivas A., Olvera O. G., Oviedo M. J., Pérez M. I., Raymond O., Rubio P., Simakov A., Siqueiros J. M., Smolentseva E., Vargas E, Zepeda T., Preguntas y respuestas sobre EL MUNDO NANO, centro de nanociencias y nanotecnología, UNAM,2014, 1-105.
2. Miao C., Wadood Y. Hamad W. Y., Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, Cellulose, 2013.

3. Kakani S. L., Kakani A., *Material Science*, New Age International Publisher, 2004, 1-631.
4. Askeland D. R., *Ciencia e ingeniería de los materiales*, tercera edición, International Thomson Editores, 1998, 1-778.
5. Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E., *Bio-nanocompositos: nuevos materiales ecológicos, biocompatibles y funcionales*, *Anales de química*, 2007, 103, 1, 21-29.
6. Guzun A. S., Stroescu M., Jinga S. I., Voicu G., Grumezescu A. M., Holban A. M., Plackett-Burman. *Experimental design for bacterial cellulose-silica composites synthesis*, *Materials Science and Engineering C*, 2014, 42, 280-288.
7. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*, *The Royal Society of Chemistry.*, 2011, 40, 3941-3994.
8. Siqueira G., Bras J., Dufresne A., *Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications*, *Polymers*, 2010, 2, 728-765.
9. Favier V., Chanzy H., Cavaille J. Y. *Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers*. *Macromolecules*. 1995. 28. 6365.
10. Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*, *Angew Chem. Int Ed.*, 2005, 44-3358.
11. Rong, M. Z.; Zhang M. Q.; Liu Y.; Yang G. C.; Zeng H. M., *The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites*. *Compos. Sci. Technol.*, 2001, 61.
12. Jacob John M., Thomas S., *Review: Biofibres and biocomposites*, *Carbohydrate Polymers*. 2008, 71, 343-364.
13. Siró I., Plackett D., *Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review*, *Cellulose*, 2010, 17, 459-494.
14. Kalia S., Kaihth B. S., Kaur I, *Cellulose Fibers Bio- and Nano- Polymer Composites*, *Green chemistry and technology*, Springer, 2011, 1-737.

15. Imagen satelital de depósitos de desecho de papel reciclado Ontario, National Geographic, Consultado el 15 de agosto del 2011.
16. Darder M., Pilar A., Ruiz-Hitzky E., Bio-nanocomposites: nuevos materiales ecológicos biocompatibles y funcionales, *An. Quim.*, 2007, 103, 21-29.
17. Gillespie, Humphreys, Baird, Robinson, Química, Editorial Reverte S. A., 1990, 1-879.
18. <http://www.artinaid.com/2013/04/el-estado-solido-de-la-materia>, consultado el 11 de junio del 2015.
19. Forero A., Medrano L. A, Díaz S., Obtención de silicio metalúrgico a partir de mezclas de ceniza de cascarilla de arroz y arena sílice, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009,3, 1349-1352.
20. Arcos C. A., Macías D., Rodríguez J. E., La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2007, 41, 7-20.

2. ANTECEDENTES

Investigaciones recientes en ciencias de los materiales, se han centrado en proyectos para desarrollar nuevos materiales que presenten propiedades similares o superiores a los derivados del petróleo, que sean amigables con el ambiente en su proceso de obtención y provengan de fuentes renovables. Un ejemplo de estos materiales son los materiales compuestos híbridos o composites híbridos de matriz celulósica con reforzantes inorgánicos. A continuación se mencionan algunos de los resultados que se han presentado en este tema.

Ashori y colaboradores desarrollaron un composito a base de celulosa bacteriana, reforzado con silica. Para obtener estos composites incubaron la bacteria *Glucanacetobacter Xilinus*, a 28°C por 14 días. El gel colectado fue sumergido en una solución de Tetraetoxisilano (TEOS) en agua y ácido acético 0.1 N, variaron la concentración de TEOS en 3, 5 y 7%, (el TEOS es precursor del SiO₂), secaron y prensaron los composites. Ellos concluyeron que al aumentar la concentración de TEOS genera una buena adhesión interfacial y una fuerte interacción entre la matriz y el reforzante, mejorándose la fuerza de tensión y el módulo de Young en el material compuesto ⁽¹⁾.

Mientras tanto Raabe y colaboradores evaluaron la deposición de silica en fibras de celulosa. Las fibras se obtuvieron de eucalipto y como precursor de sílica emplearon TEOS, que fue depositado en las fibras a través del proceso sol-gel de la siguiente manera: en solución de etanol e hidróxido de amonio se sumergieron las fibras y después se adicionó gota a gota la solución de TEOS. Luego se filtró, se lavó, se secó y se prensaron las fibras por 5 minutos. El contenido de silica depositada en las fibras es función del tiempo de modificación y la concentración de TEOS en cada reacción, ese contenido permitió mejorar la estabilidad térmica de las fibras y reducir en un 50% la adsorción de humedad ya que las nanopartículas de SiO₂ cubren los poros de la matriz celulósica ⁽²⁾.

Entre los trabajos realizados sobre materiales compuestos orgánico/inorgánico, el grupo de Pinto y colaboradores ha obtenido nanocompositos de celulosa-silica por dos vías: deposición mediante polielectrólitos y vía *in situ*. En la primera vía, se siguió el método de Stöber partiendo de la hidrólisis de tetra-alkil silicato en medio alcohólico y como catalizador amoniaco. Las nanopartículas de SiO₂ se lavaron con etanol y luego con agua y se secaron. La deposición capa por capa se alcanzó sonicando la suspensión acuosa de SiO₂, mientras que la solución de polielectrólitos es preparada con policloruro de dialildimetilamonio (PDDA) y poli 4-estirensulfonato de sodio (PSS), ambos disueltos en solución de NaCl. Las fibras fueron inmersas alternadamente con PDDA, PSS y PDDA, se lavaron y secaron a temperatura ambiente para finalmente ser sumergidas en la suspensión de SiO₂ formando los nanocompositos. Por su parte, la vía *in situ* implica mezclar las fibras de celulosa en etanol y amoniaco mediante agitación adicionando TEOS regularmente y agitando durante 24 horas, finalmente el nanocomposito resultante se lavó y secó a 50 °C. Este grupo concluyó que por el método de polielectrólitos se obtienen nanopartículas discretas y de morfología definida depositadas sobre la superficie de las fibras de celulosa mientras que con la síntesis *in situ* se obtienen compositos homogéneos, así como que al aumentar la concentración de silica depositada sobre la matriz disminuye la adsorción de agua y se incrementa la estabilidad dimensional de los compositos ⁽³⁾.

Song y colaboradores prepararon biocompositos de fibras de celulosa y nanosilica empleando líquidos iónicos, ya que estos representan una alternativa eco-amigable al uso de disolventes orgánicos, que se emplean normalmente en la síntesis de estos compositos. A la celulosa microcristalina se le adicionó 1-etil-acetato de 3-metilimidazolio (por sus siglas en ingles AMIMCI (liquido iónico)) en cantidad creciente. Bajo agitación se añadió a cada mezcla una solución de nanosilica dispersada en AMIMCI. Se obtuvieron compositos con una mayor estabilidad

térmica y resistencia mecánica que la fibra de celulosa nativa y se observó que al aumentar la cantidad de SiO₂ aumentó la viscosidad también ⁽⁴⁾.

Tanaka y Kozuka estudiaron los composites de celulosa/silica y de polivinil pirrolidona (PVP)/silica sintetizados a través de proceso sol-gel. Para obtener los primeros composites se empleó acetilcelulosa y tetrametilortosilicato (TMOS) como precursores, este último es hidrolizado con ácido nítrico y tetrahidrofurano (THF). Dichas soluciones se secan por 10 días a 30 °C y posteriormente se secan a 30, 50 y 70 °C por 35 días. En el caso de los composites de PVP/silica, TMOS es igualmente precursor de silica pero se utiliza ácido acético o amoníaco como catalizador empleando metanol y 2-metoxietanol como disolvente. Estos composites se secaron a 40 °C por 4 días y luego a 50 °C por 18 días. Se obtuvieron composites híbridos con partículas inorgánicas de tamaño micrométrico y de carácter elástico-plástico lo cual les permite ser maquinable, se incrementa el módulo de Young en los composites, ocurre un aumento en la densidad de bulto, los composites de celulosa/silica presentan mayor elasticidad ⁽⁵⁾.

Por su parte, Rubio y colaboradores desarrollaron recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico, a partir de poli (metacrilato de metilo)/silica. Las partículas de silica fueron obtenidas por el método de Stöber, con relación molar diversa de TEOS/H₂O/ NH₄OH. La modificación superficial de la silica se realizó vía *in situ* con 3-trimetoxisilil propil metacrilato de silano (TMSPM) en agitación por 3 horas para posteriormente separar las partículas por centrifugación a 2500 rpm y así obtener las partículas modificadas superficialmente de TEOS/TMSPM. La solución de recubrimiento se obtiene con metacrilato de metilo (MMA), empleando como iniciador peróxido de benzoilo, añadiendo las partículas de TEOS/TMSPM, con relación molar diversa de TEOS/ TMSPM/ MMA. El recubrimiento híbrido se realiza por el método de inmersión de un portaobjetos con posterior evaporación del

disolvente a 70°C. Tales recubrimientos son homogéneos y presentan buena adhesión a superficies de vidrio así como buena dureza y transmitancia óptica ⁽⁶⁾.

Una revisión de los nanocompositos basados en nanofibra de celulosa, enfocado en procesamiento y caracterización de los mismos, con énfasis en sus aplicaciones fue publicada por el grupo de Eichhorn ⁽⁷⁾.

Las nanopartículas tienen una fuerte tendencia a agregarse dificultando su dispersión en un compuesto polimérico. La principal forma de resolver este problema es la funcionalización de la superficie partícula-partícula y partícula-polímero ⁽⁸⁾.

En este proyecto, se estudio la interacción efectiva entre la celulosa y el dióxido de silicio, pero a diferencia de los trabajos mencionados en los párrafos anteriores no se realizó síntesis de las partículas vía *in situ*. Si no a través de la modificación superficial de la celulosa.

El método de intercambio de disolvente empleado por Capadona en 2007, para la síntesis de nanocompositos poliméricos se puede seguir en la Figura 2.1. En el paso i) se adiciona un disolvente acuoso que formar un gel del biopolímero, en el paso ii) se intercambia el medio, agua, por un disolvente miscible en agua, formando de nuevo un gel, en el paso iii) el gel con las fibras se sumerge en una solución de polímero cuyo disolvente debe ser compatible con el disolvente del gel y no debe permitir la re-dispersión de las nanofibras, paso iv) nanocomposito es secado y finalmente paso v) nanocomposito es compactado ^(7,8).

En este trabajo se modificaron las fibras de celulosa superficialmente para facilitar la interacción con las partículas de silica, diferencia de los métodos descritos en la literatura, que generan las partículas de silica *in situ*. El procedimiento que aquí se describe es económico, no contaminante, llamado método de intercambio de disolvente que ha sido introducido por el grupo de Weder ⁽⁸⁾. Dicho método ha permitido controlar la dispersión de las nanopartículas en matrices poliméricas

otorgando a los nuevos materiales compuestos propiedades térmicas y mecánicas mejoradas.

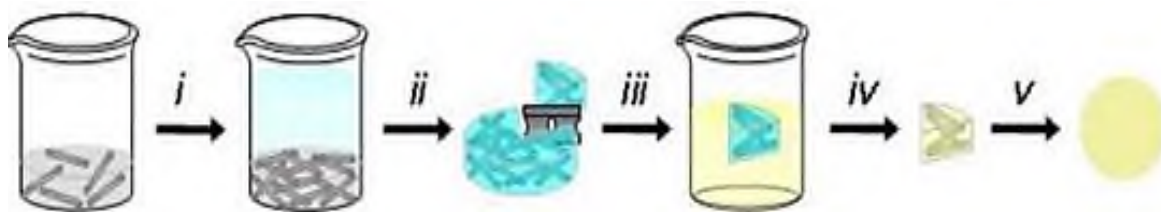


Figura 2.1.- Preparación de compuestos por método de intercambio de disolvente ⁽⁷⁾.

Como se puede apreciar el biopolímero es utilizado como reforzante de una matriz polimérica, sin embargo, en este trabajo se ha pensado al biopolímero, celulosa, como la matriz misma del compuesto y a las nanopartículas inorgánicas como el reforzante, lo cual le da a este compuesto el carácter de material híbrido. Respecto a las nanopartículas de sílica se ha optado por la aplicación de ultrasonido para dispersar las nanopartículas en la matriz orgánica.

2.1. Referencias

1. Ashori A., Sheykhnazari S., Tabarsa T., Shakeri A., Golalipour M., Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90, 413- 418.
2. Raabe J., de Souza Fonseca A., Bufalino L., Ribeiro C., Martins M. A., Marconcini J. M., Denzin G. H., Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂)nanoparticles on cellulose fibers, *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114 424-431.
3. Pinto R. J. B., Marques P. A. A. P., Barros-Timmons A. M., Trindade T., Neto C. P., Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by *in situ* synthesis and via polyelectrolytes assembly, *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 1088-1093.

4. Song H. Z., Luo Z. Q., Wang C. Z., Hao X. F., Gao J. G., Preparation and characterization of bionanocomposite fiber based on cellulose and nano-SiO₂ using ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98, 161- 167.
5. Tanaka K., Kozuka H., Sol-Gel Preparation and Mechanical Properties of Machinable Cellulose/Silica and Polyvinylpyrrolidone/Silica Composites, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, 32, 73-77.
6. Rubio E., Almaral J., Ramírez-Bon R., Castaño V., Rodríguez V., Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica), *Optical Materials*, 2005, 27, 1266-1269.
7. Eichhorn. S. J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N. E., Capadona J. R., Rowan S. J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund L. A., Peijs T, Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, *J. Mater. Sci*, 2010, 45, 1-33.
8. Capadona J. R., Den Berg O. V., Capadona L., Schroeter M., Rowan S. J., Tyler D. J., Weder C., A Versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates, *Nature Nano*, 2007, 765-769.

3. JUSTIFICACION

En la búsqueda de materiales sustitutos de los compuestos derivados del petróleo se diseñan materiales compuestos (compositos) a base de fibras naturales (biocompositos), reforzados, que poseen propiedades similares o mejores que los materiales convencionales, pero que su producción sea amigable con el ambiente disminuyendo así los riesgos de la contaminación.

Los compositos elaborados a base de fibras naturales son una gran opción debido a la biodegradabilidad de estas fibras. Siendo la celulosa el recurso renovable más abundante en la naturaleza resulta muy atractivo mejorar su desempeño al usar reforzantes inorgánicos como nano partículas de silica para formar materiales híbridos. El principal problema detectado para alcanzar este propósito es la falta de afinidad entre la celulosa y los componentes inorgánicos o poco polares. Las investigaciones previas han demostrado la compatibilidad de ambos componentes en el composito híbrido cuando el inorgánico se genera *in situ* a partir de precursores que son costosos. En este proyecto se busca alcanzar la interacción efectiva entre la celulosa y la silica al aplicar una modificación superficial a las fibras de celulosa a través del método de intercambio de disolvente y dispersando el inorgánico en las fibras de celulosa por medio de ultrasonido para evitar la aglomeración de dichas partículas. Se puede decir que este es el primer trabajo que busca modificar al biopolímero por un método simple para compatibilizarlo con las partículas inorgánicas.

4. HIPÓTESIS

Se espera demostrar la compatibilidad entre la celulosa y los reforzantes inorgánicos (silica, mayoritariamente y carbón activado), al aplicar el método de intercambio de disolvente a las fibras de celulosa para compatibilizarlo con los reforzantes. Al modificar la disposición espacial de los grupos funcionales polares de la celulosa se va a favorecer la interacción intermolecular con las partículas inorgánicas evitando la formación de aglomerados aislados.

A través del efecto de cavitación generado en el seno de la reacción sometida al baño ultrasónico se espera mejorar la dispersión de los reforzantes en la matriz de celulosa y también se espera favorecer la orientación de las fibras de celulosa en el composito. De igual manera al utilizar silica de diferente tamaño de partícula se espera una mejora en la dispersión e interacción entre el reforzante inorgánico con la matriz.

5. OBJETIVO

5.1. *Objetivo general*

Obtener compositos híbridos de celulosa modificada por método de intercambio de disolvente reforzada con partículas inorgánicas de silica y carbón activado para evaluar la dispersión de tales reforzantes en la matriz de celulosa y observar el efecto que la disminución de su tamaño de partícula ejerce sobre su dispersión en la matriz.

5.2. *Objetivos específicos*

1. Sintetizar compositos de celulosa modificada y reforzantes a través del método de intercambio de disolvente.
2. Caracterizar y evaluar a través de microscopia electrónica de barrido (SEM) la distribución de los reforzantes en la matriz.
3. Caracterizar los compositos a través de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarrojo (FTIR).
4. Evaluar la resistencia a temperatura de cada composito a través del análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
5. Determinar la dispersión de los reforzantes en la matriz al disminuir el tamaño de partícula del reforzante.
6. Se evaluará la interacción de las fibras y la silica al incrementar la proporción del inorgánico en la reacción de formación del composito híbrido.

6. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS

La primera etapa del proceso de obtención de estos compositos consistió en modificar las fibras de celulosa a través del método de intercambio de disolvente. Como primer paso se formó un gel de las fibras de celulosa con agua, con agitación sostenida por 15 minutos, siguiendo con el primer intercambio con un disolvente miscibles en agua, en este caso se usó etanol en relación (1:1) respecto al agua, se agitó por 1 hora y se siguió con un segundo intercambio de disolvente, acetona en una relación (1:2) con respecto al agua. Se agitó por 3 horas y se secó a 60 °C, para obtener la celulosa denominada “acetogel”, (Figura 6.1).

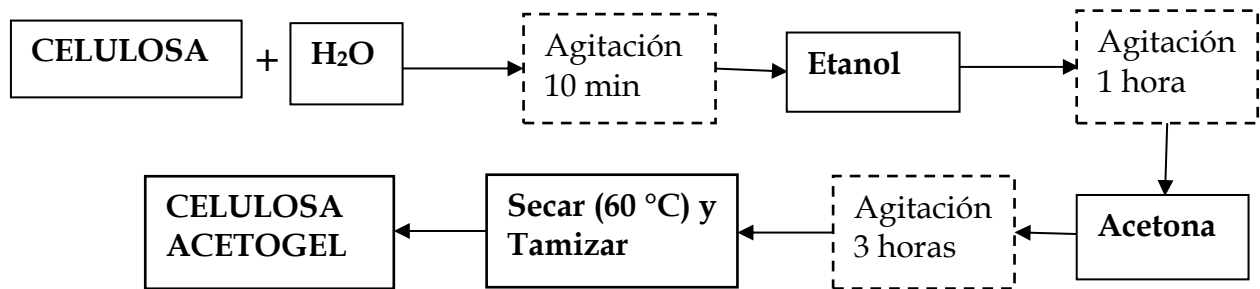


Figura 6.1.- Preparación de la celulosa acetogel

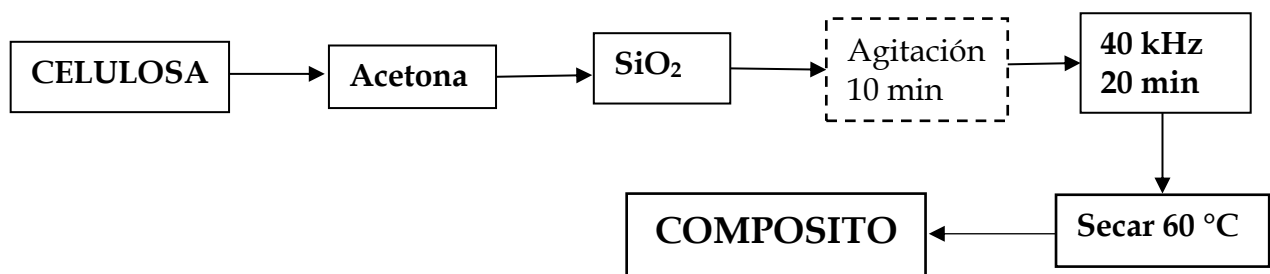


Figura 6.2.- Preparación de los compositos híbridos.

En la segunda parte del proceso (Figura 6.2), los compositos se obtuvieron a partir de esta celulosa acetogel. Se agregaron 50 mL de acetona al polvo seco, se agitó por 5 minutos, luego se agregaron los reforzantes (silica y carbón activado), agitando por 10 minutos y 20 minutos más en el baño ultrasónico a 40 kHz. La pasta obtenida se secó a 80 °C.

6.1. Experimentos

Se empleó silica de dos tamaños de partícula (100 nm y 12 nm) y celulosa de dos tipos: celulosa hidrofílica y celulosa modificada (hidrofóbica) con la finalidad de evaluar las condiciones en que se obtiene la mejor distribución e interacción entre la matriz y los reforzantes. En la Tabla 6.1 se presentan los reactivos utilizados y la etiqueta asignada para facilitar su identificación y las técnicas empleadas para su caracterización.

Los datos de composición de los compositos preparados con celulosa hidrofílica se muestran en la Tabla 6.2 y los compositos de celulosa hidrofóbica en la Tabla 6.3, mientras que en la Tabla 6.4 se muestran los compositos sintetizados y la Tabla 6.5 indica sólo los compositos que contienen SiO₂ y carbón activado como reforzantes.

Tabla 6.1.- Reactivos empleados y técnicas de caracterización.

NSi	SiO ₂ marca AVAN-nanoSiL, 100 nm
ASi	SiO ₂ , aerosil 200 de 12 nm, marca EVONIK, 200m ² /g.
CAR	Carbón activado Sigma aldrich 7440-44-0, 150μ
C20	Celulosa Sigma aldrich C8002 de 20μ
AG20	Celulosa Sigma aldrich de 20μ – acetogel
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Derivada del análisis térmico gravimétrico
IR	Espectroscopia de infrarrojo
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico

Tabla 6.2.- Compositos de celulosa hidrofílica*.

Etiqueta	C20	NSi	ASi
CP1	1	0.75	--
CP2	1	1	--
CP11	1	0.25	--
CP12	1	0.50	--
CP19	1	--	0.75
CP20	1	--	1

*Unidades en gramos (g)

Tabla 6.3.- Compositos de celulosa hidrofóbica*.

Etiqueta	AG20	NSi	ASi
CP3	1	0.75	--
CP4	1	1	--
CP13	1	0.25	--
CP14	1	0.50	--
CP21	1	--	0.75
CP22	1	--	1

*Unidades en gramos (g)

Tabla 6.4.- Compositos de celulosa, celulosa acetogel, SiO₂ y carbón activado*.

Etiqueta	C20	AG20	NSi	ASi	CAR
CP1	1	--	0.75	--	--
CP2	1	--	1	--	--
CP3	--	1	0.75	--	--
CP4	--	1	1	--	--
CP5	1	--	0.75	--	3
CP6	1	--	1	--	3
CP7	--	1	0.75	--	3
CP8	--	1	1	--	3
CP9	1	--	--	--	3
CP10	--	1	--	--	3
CP11	1	--	0.25	--	--
CP12	1	--	0.50	--	--
CP13	--	1	0.25	--	--
CP14	--	1	0.50	--	--
CP15	1	--	--	0.75	3
CP16	1	--	--	1	3
CP17	--	1	--	0.75	3
CP18	--	1	--	1	3
CP19	1	x	--	0.75	--
CP20	1	x	--	1	--
CP21	--	1	--	0.75	--
CP22	--	1	--	1	--

*unidades en gramos (g). CAR en % peso con respectó al peso de la silica.

Tabla 6.5.- Composito de celulosa*/ silica* / carbón activado**.

Etiqueta	C20	AG20	NSi	ASi	CAR
CP5	1	--	0.75	--	3
CP6	1	--	1	--	3
CP7	--	1	0.75	--	3
CP8	--	1	1	--	3
CP9	1	--	--	--	3
CP10	--	1	--	--	3
CP15	1	--	--	0.75	3
CP16	1	--	--	1	3
CP17	--	1	--	0.75	3
CP18	--	1	--	1	3

* Unidades en gramos (g), **CAR en % peso depende de la cantidad de SiO₂ usado.

6.2. Caracterización

A cada composito obtenido se le caracterizó para conocer su morfología y composición, mediante las siguientes técnicas:

6.2.1 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) a diferencia del microscopio óptico emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para generar la imagen, la cual* da información de la morfología y topografía superficial de las muestras. En este trabajo se utilizó el Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, de la marca JEOL, modelo JSM-7600F, ubicado en el Laboratorio de Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) unidad Mérida, se empleó este equipo para obtener información sobre las muestras obtenidas en este proyecto, la cual permitió conocer la distribución de los reforzantes en la matriz de celulosa ⁽¹⁾. La muestra se preparó por dispersión en alcohol isopropílico por ultrasonido.

6.2.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, en la cual se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra, proporcionando información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en la trayectoria del haz. Se utilizó un difractómetro de

rayos X modelo Advance D8 marca Bruker AXS, ubicado en Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec. La fuente de rayos X del equipo es de cobre Cu K α con longitud de onda de 1.54056 Å. Se midieron las muestras con un incremento de 0.01, de 5- 50 grados en geometría de Brag-Brentano.

6.2.3 Análisis térmico

Se realizó la caracterización de los compositos a través del análisis térmico, lo que permitió conocer el comportamiento de una muestra sometida a calentamiento a alta temperatura. Los termogramas fueron realizados en un equipo de análisis térmico simultáneo TGA-DSC Discovery de TA Instrument NBR 954001.901 ubicado en el laboratorio de nano y biomateriales en el CINVESTAV- Mérida. Las muestras de TGA se midieron de 50-500°C en calentamiento de 10 °C/min bajo aire ambiental. El análisis por DSC se midió de 50- 350 °C con incremento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. La región térmica se siguió de acuerdo a Sequeira, *et. al.* (2).

6.2.4 Espectroscopia infrarrojo

Esta técnica permitió observar la composición química a partir de los grupos funcionales presentes en los compositos, se realizó en las instalaciones de la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec, en un equipo FT-IR por reflectancia total atenuada (ATR) modelo spectrum 100 marca Perkin Elmer. Se registraron 16 barridos por cada medición de la muestra en polvo.

6.3. Referencias

1. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., Principios de análisis instrumental, sexta edición, Editorial Cengage Learning, 2008, 1-1063.
2. Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Esculcas A. P., Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process, *Materials Science and Engineering*, 2007, 27, 172-179.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta el análisis y la discusión de los resultados de caracterización de los compositos comparando con los resultados obtenidos por otros grupos de investigación.

Se presentan primero los resultados de los compositos de C20, AG20, NSi y CAR, desde CP1 hasta CP8. Los que sólo contienen CAR como reforzante son CP9 y CP10. Los que sólo contienen NSi como reforzante son CP11 al CP14, del CP15 al CP18 contienen ASi y CAR como reforzante y finalmente CP19 al CP22 contienen sólo ASi como reforzante. En cada composición de composito se compara la celulosa pura y la celulosa modificada por el método acetogel para observar que efecto ejerce esta modificación sobre el composito final.

Los resultados se presentan de acuerdo a las técnicas de caracterización empleadas en IR, DRX, TGA, DSC y SEM. Se debe aclarar que los resultados de IR y DRX han sido normalizados y se determinaron por comparación con los datos reportados en la literatura citada, se ha preferido la comparación con los datos de otros grupos de trabajo que han reportado sus datos también por comparación con el acervo del tema, tampoco se han deconvolucionado las bandas ni los picos de los datos registrados ni se han aplicado programas de estadística con esos datos debido a que estas técnicas requieren de muestra polvo y por tanto los datos registrados son de tipo estadístico por sí mismos.

7.1. *Espectroscopia infrarrojo*

Al observar la disminución de la intensidad de las bandas o aparición de nuevas en los espectros IR de los compositos se puede estudiar el efecto del reforzante en la matriz. La Tabla 7. 1 condensa las bandas de vibración que son características de los grupos funcionales de la celulosa y de los enlaces de la red de la silica.

En la Figura 7.1 podemos observar la comparación de los espectros IR del compuesto con 75% contenido de SiO₂ contra sus reactivos de partida: C20 y NSi. En C20, se observan las bandas de vibración de los enlaces de celulosa pura tipo I beta.

Tabla 7.1.- Asignación de las bandas de vibración de IR.

Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H de los anillos glucosídicos de celulosa	3400-3200
C-H	2990
C=O	1740
H-O-H	1643
C-O	1150
Si-O-C	1100
Si-O	1050
Si-O-Si	804

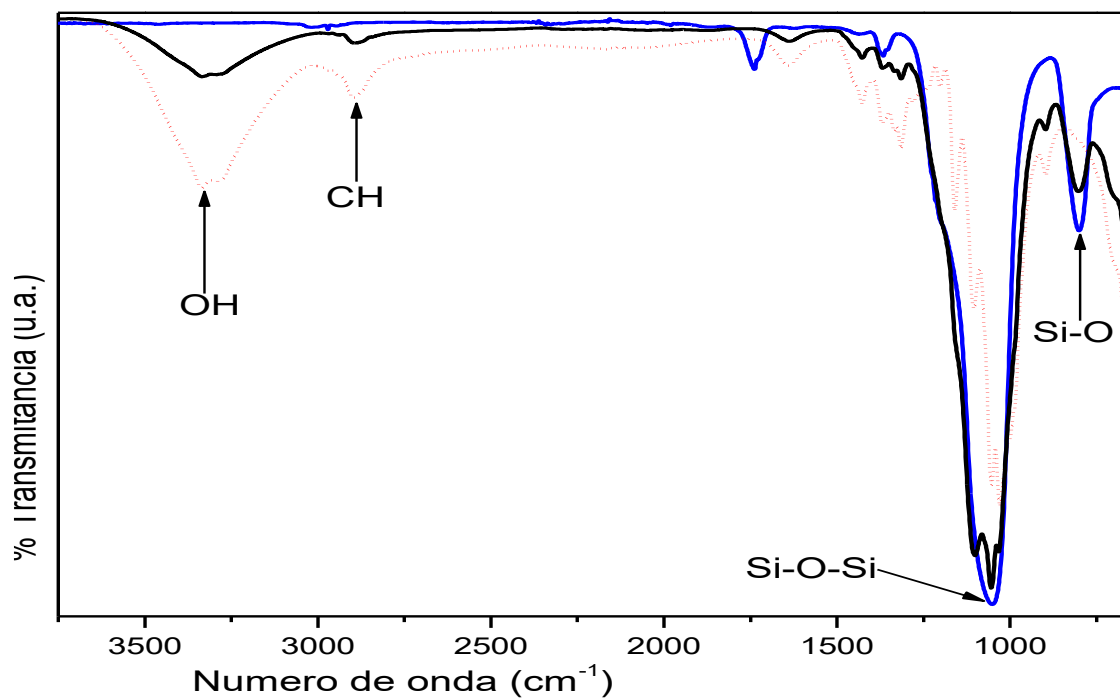


Figura 7.1.- Espectro de IR de C20, línea discontinua; de NSi, línea azul y de CP1, línea negra.

La banda de 3340 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de enlace de hidrógeno intramolecular de alcohol secundario de C3-OH....O5 y el pico señala a 3277 cm^{-1} a la vibración de enlace de hidrógeno intramolecular de alcohol secundario del C2⁽¹⁾. A 2890 cm^{-1} , la banda de baja intensidad se debe a vibración de estiramiento de grupos -CH-⁽²⁾. Por su parte, la banda de baja intensidad en 1644 cm^{-1} es indicativa del agua absorbida y se nota muy disminuida esa banda en el compuesto CP1⁽³⁾

Las bandas de baja intensidad que aparecen entre $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se han reportado asignadas a la flexión en el plano de los grupos alcohol C-O-H, en 1455 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} y 1315 cm^{-1} . Mientras que las bandas entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se asocian a los modos de estiramiento de C-O de los fragmentos alcohólicos COH y de C-O intra y extra cíclico de los grupos acetal O-C-O-C. En 1161 cm^{-1} , vibración antisimétrica de C-O-C de glucósido; en 1106 cm^{-1} de C-O de alcohol secundario C2-O2H y en 1055 cm^{-1} vibración de C-O de alcohol secundario C3-O3H; en 1033 cm^{-1} vibración de C-O de alcohol primario C6H2-O6H, conformación dominante, y en 1000 cm^{-1} vibración de C-O de alcohol primario C6H2-O6H en conformación secundaria⁽¹⁾.

La intensidad de la banda a 900 cm^{-1} es muy sensible a la cantidad de celulosa cristalina contra la celulosa amorfa presente en el biopolímero, es decir, el ensanchamiento de esta banda refleja mayor cantidad de estructura desordenada. Se espera dicho desorden debido a los diferentes arreglos causados por cambios en los ángulos alrededor de las uniones β -glucosídicas y en el arreglo de los enlaces de hidrógeno. Esta banda es asignada a los modos de deformación de los grupos COC, CCO, CCH y vibraciones de estiramiento que afectan a los átomos C5 y C6 fuertemente⁽⁴⁾. Mientras que las bandas a 701 cm^{-1} y 662 cm^{-1} se asocian a flexión fuera del plano de los OH de los grupos alcohólicos COH.⁽¹⁾

Respecto a la NSi, presenta una banda muy intensa en 1052 cm^{-1} asociada a la vibración asimétrica del enlace Si-O y la banda en 800 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de Si-O-Si⁽⁵⁾ y una banda de muy baja intensidad en 1741 cm^{-1} asociada a enlace C=O puesto que es silica funcionalizada⁽⁶⁾.

Se puede apreciar que la banda amplia en la región de 3600-3300 cm^{-1} disminuye gradualmente su intensidad en función de la proporción de silica contenida. En el composito las nanopartículas de silica se han dispersado entre las fibras de celulosa reduciendo la intensidad de esta banda característica del grupo hidróxilo.

La Figura 7.2 permite comparar los compositos de 75% y 100% de NSi contenida. Ambos IR son muy semejantes aunque el CP2 destaca una banda de muy baja intensidad en 1737 cm^{-1} indicando que a este máximo de NSi contenida ya no está completamente dispersada entre las fibras de celulosa, es decir se ha excedido el límite del reforzante en la matriz. Asociado a este efecto se puede observar que decrece la banda en 1643 cm^{-1} debida a humedad absorbida, de nuevo a mayor contenido de silica disminuye la humedad del composito.

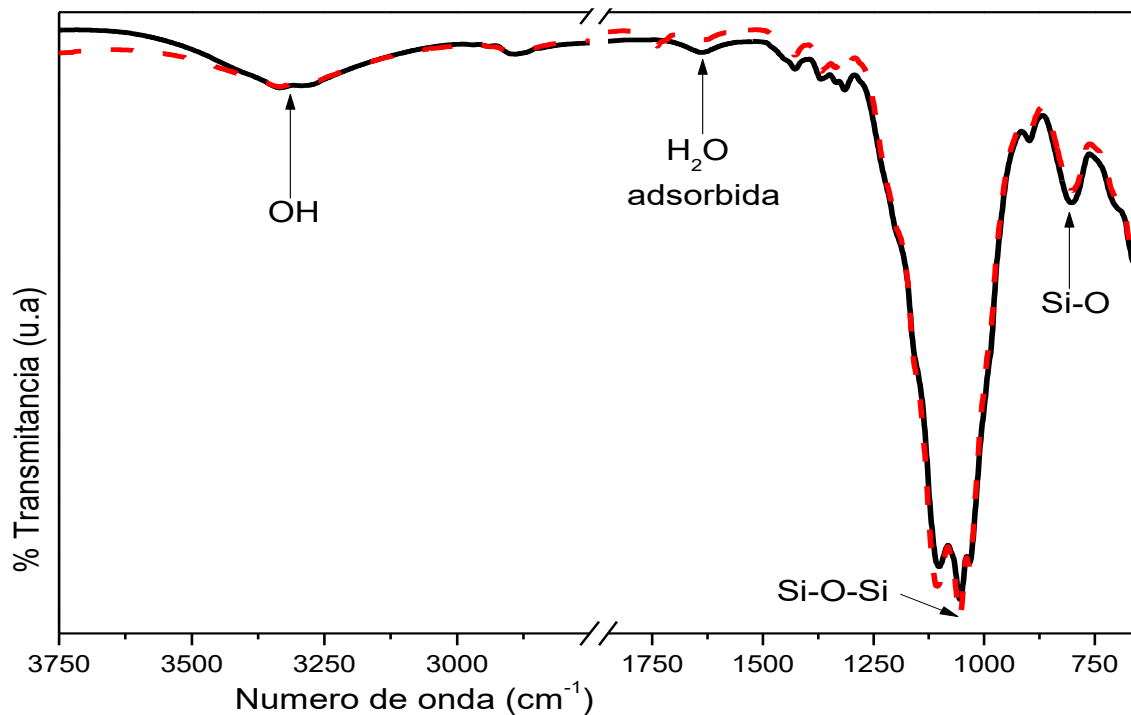


Figura 7.2.- Espectro de IR de CP1, línea negra y CP2, línea roja discontinua.

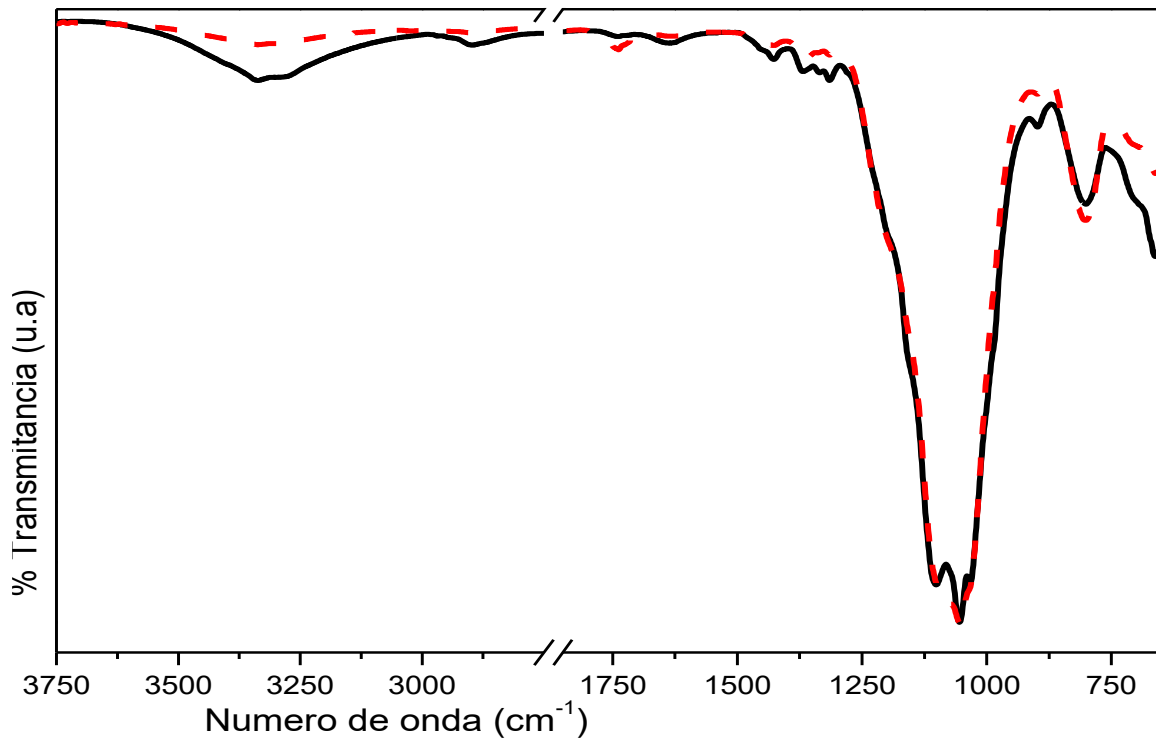


Figura 7.3.- Espectro de IR de CP3, línea negra y CP4, línea roja discontinua.

Respecto a los compositos sintetizados con celulosa modificada, AG20, en la Figura 7.3 se comparan los que contienen 75% y 100% de NSi. Estos espectros de IR se comportan muy similar a los de la Figura 7.2; aunque en estos compositos se aprecia el efecto de la modificación de la matriz en las bandas de muy baja intensidad cercanas a 1650 cm^{-1} y en la región de $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, al aumentar el contenido de silica aumento la intensidad de la banda en 1743 cm^{-1} y disminuyó la de 1643 cm^{-1} , también aumento la intensidad de la banda en 803 cm^{-1} , esto se atribuye al exceso de dióxido de silicio que puede depositarse sobre la superficie de la celulosa bloqueando la absorción de humedad y causando decremento de las bandas en 3336 cm^{-1} y 2893 cm^{-1} .

Se puede decir entonces que a mayor contenido de silica las partículas inorgánicas comienzan a depositarse en la superficie de las fibras, tal efecto es muy claro cuando las fibras han sido orientadas debido al ultrasonido aplicado y las nanopartículas no pueden encontrar más superficie expuesta donde alojarse.

En seguida se van a analizar los compositos de ambas celulosas que contienen además de silica carbono: CP5, CP6, CP7 y CP8, aunque este último está contenido de manera constante en relación al contenido de silica.

La Figura 7.4 indica los espectros de IR de los compositos de 75% y 100% de NSi contenida, o sea CP5 y CP6, estos son muy similares a los descritos en la Figura 7.2. Sin embargo, en estos últimos la intensidad de la banda en 3328 cm^{-1} es claramente mayor; al igual que las bandas de 1743 cm^{-1} y 1643 cm^{-1} (característica de humedad adsorbida). Este comportamiento se atribuye al CAR ya que es adsorbente de humedad e incrementa así la intensidad de tales bandas características de interacciones H-O.

En la Figura 7.5 los compositos de matriz de celulosa modificada AG20: CP7 y CP8 de la misma composición que los de la Figura 7.4 se aprecian.

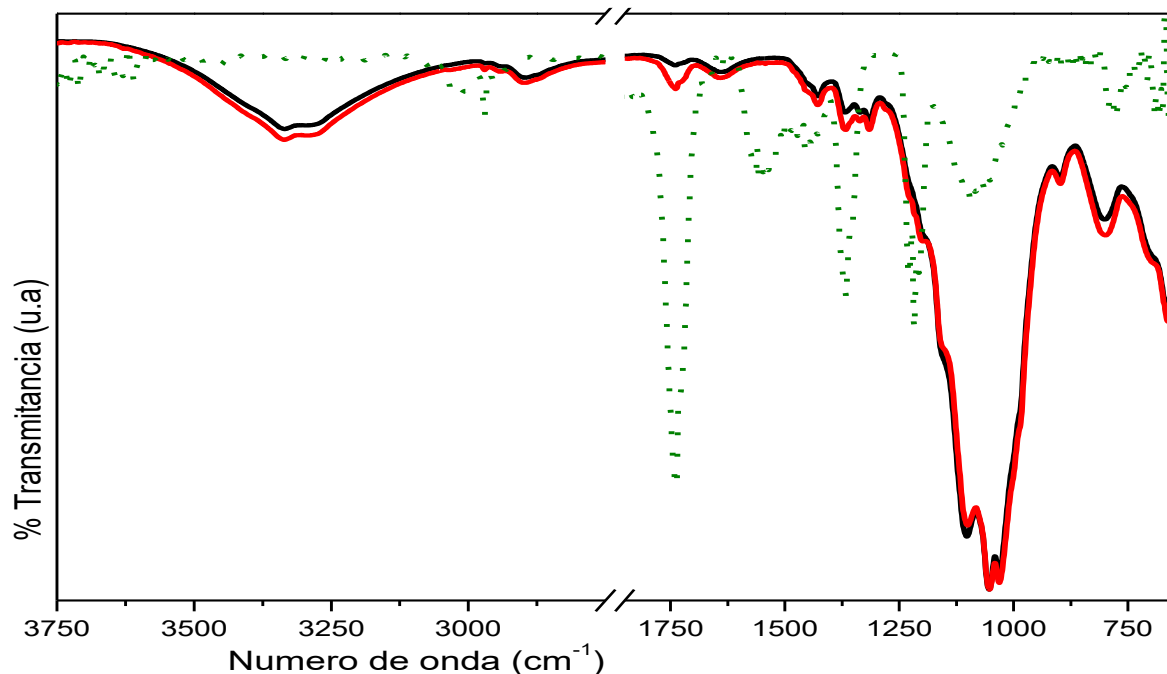


Figura 7.4.- Espectro de IR de CP5, línea negra, CP6, línea roja y CAR, línea punteada verde.

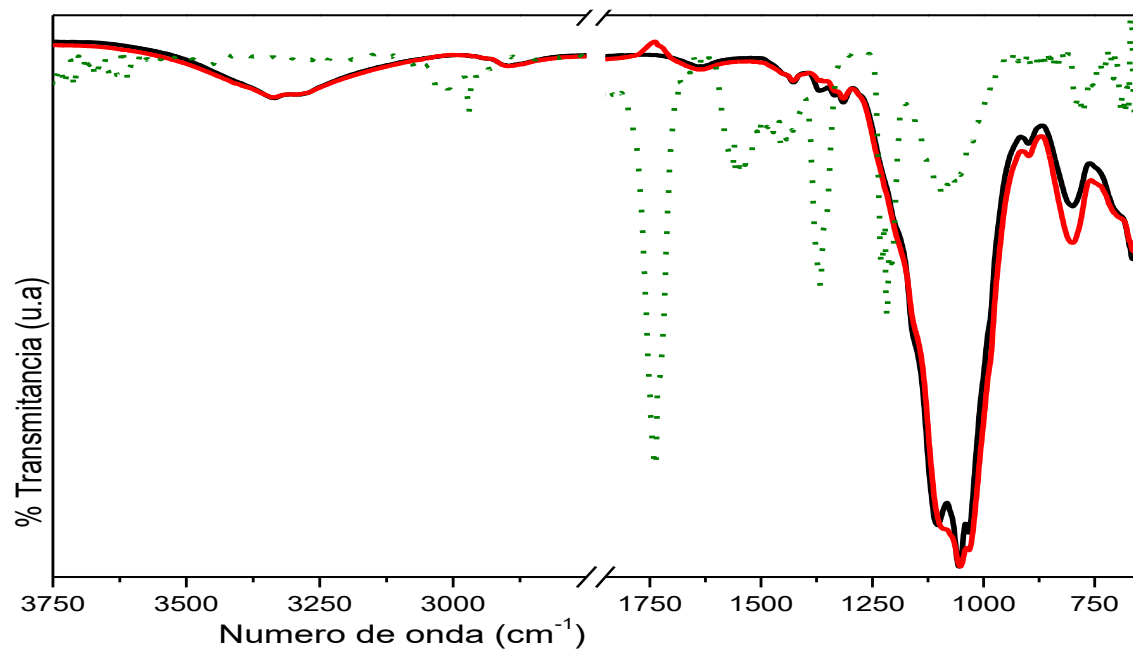


Figura 7.5.- Espectro de IR de CP7, línea negra, CP8, línea roja y CAR, línea punteada verde.

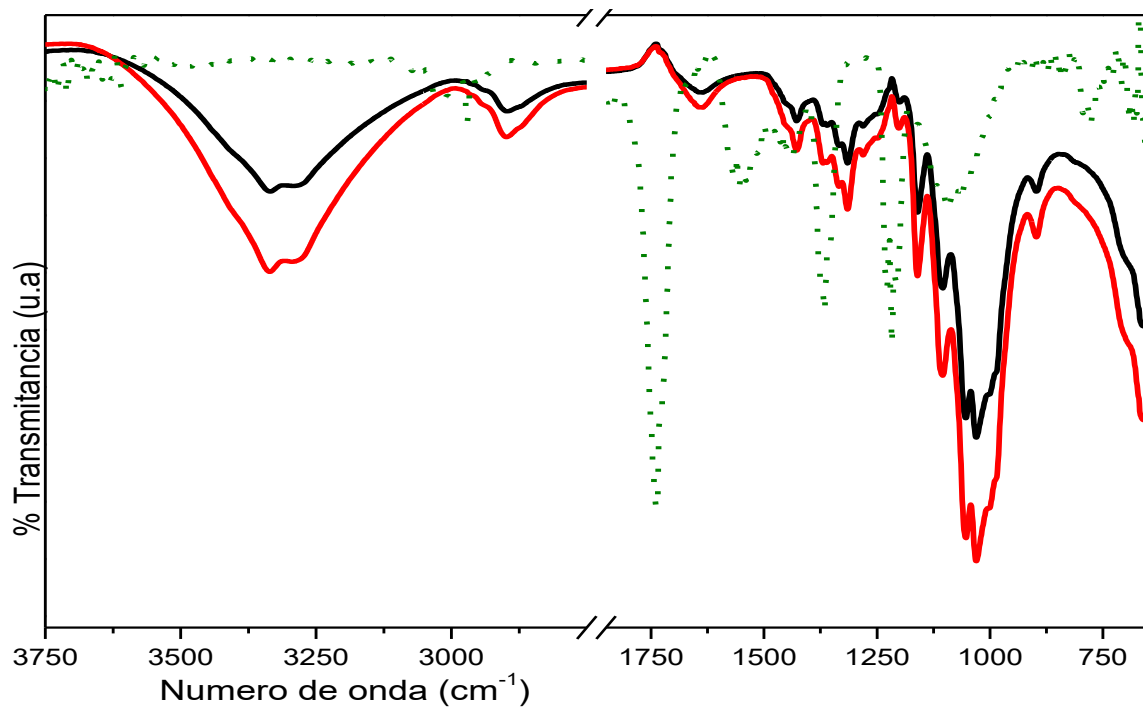


Figura 7.6.- Espectro de IR de CP9, línea negra, CP10 línea roja, y CAR línea punteada verde.

En la región de 3600-3200 cm^{-1} a mayor contenido de partículas inorgánicas disminuyó la intensidad de las bandas probablemente debido al carbón que permitió la incorporación de las partículas entre las fibras de celulosa hidrofóbica.

En lo que respecta a la Figura 7.6 se aprecian los compositos que sólo contienen CAR en el mismo porcentaje contenido cuando contenían 100% de NSi, en este caso se compara el efecto de la modificación de la celulosa sobre la interacción entre la matriz y el carbón. Se puede observar a 2968 cm^{-1} banda asignada al estiramiento del enlace C-H, 1744 cm^{-1} vibración de doble enlace C=O de grupos carboxílicos, 1548 cm^{-1} se debe a una quinona o lactona, 1362 cm^{-1} se atribuye a la deformación del enlace C-H, mientras que 1226 cm^{-1} se debe al enlace C-O-C, 1087 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento de C-O de alcoholes y 774 cm^{-1} a interacciones de tipo aromático.

Respecto al efecto que el tamaño de partícula de silica ejerce sobre su dispersión y distribución en la matriz celulósica natural y modificada, se sintetizaron los compositos con ASi y CAR como reforzantes, CP15, CP16, CP17 y CP18.

Los espectros de IR de CP15 y CP16 (Figura 7.7) son los semejantes de CP5 y CP6, conteniendo nanosilica como se aprecian en la Figura 7.4. Para la Figura 7.7 se puede observar una banda de muy baja intensidad en 2979 cm^{-1} causada por el enlace C-H, otra de muy alta intensidad en 1069 cm^{-1} , debida a vibraciones asimétricas del enlace Si-O y otra de intensidad baja en 804 cm^{-1} debida a vibraciones de estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si. Todas estas bandas se deben al Aerosil que ahora es componente de estos compositos y se aprecia su influencia en el decremento de la intensidad de las bandas en 3330 cm^{-1} , y en 2896 cm^{-1} , debido a vibración de enlace de hidrógeno intramolecular de los grupos hidróxilo (OH) presentes en la cadena de celulosa y a la vibración de estiramiento de grupos -CH-. Se observó decremento de la intensidad de la banda de 1648 cm^{-1} atribuida al enlace H-O-H de humedad.

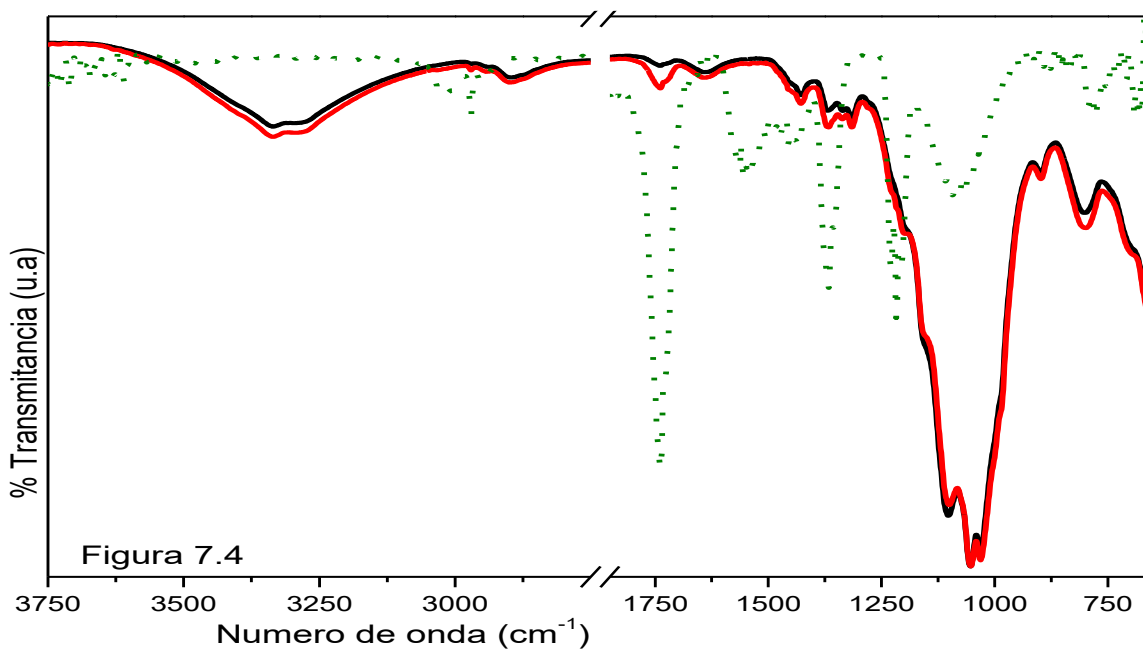
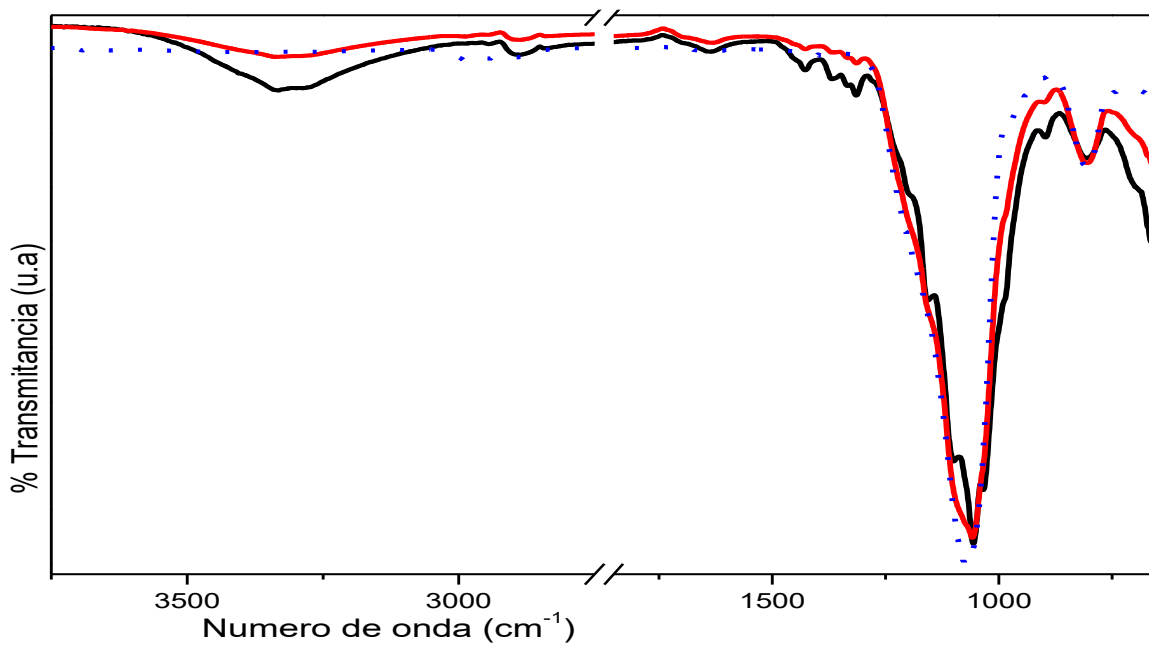


Figura 7.7.- Espectro de IR de CP15, línea negra, CP16, línea roja y ASi, línea punteada azul y la Figura 7. 4.

En la región de 1250 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , se encuentran las bandas de vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-C, C-O (estiramiento simétrico y de anillo glucosídico), C-C (estiramiento de anillo glucosídico), C-O-C (estiramiento asimétrico de anillo glucosídico) que igualmente decrecen en intensidad con el aumento de ASi,

volviendo se las bandas de los compositos más similares bandas de IR de ASi puro. Este comportamiento indica que la matriz de celulosa natural puede recibir a las nanopartículas de ASi hasta en relación en 75% pues al 100% se observó que influye en la vibración de los enlaces Si-C y en los enlaces del anillo glucosídico traslapando la intensidad de vibración de la red de silica sobre las bandas de vibración de las fibras de celulosa. De nuevo, la matriz de celulosa muestra dispersión efectiva de la silica pero sólo hasta 75% de reforzante añadido. El efecto de aplicar ultrasonido en estos experimentos ha permitido orientar las fibras pues las bandas de 1500 - 1300 cm^{-1} de los grupos alcohol C-O-H, han disminuido drásticamente su intensidad, respecto a las mismas bandas en C20 (Figura 7.1).

Respecto a la Figura 7.8, los IR de CP17 y CP18, de celulosa modificada AG20, muestran un comportamiento similar a los de la Figura 7.5, de CP7 y CP8 que contienen NSi. Se aprecia que ambos experimentos muestran vibraciones muy semejantes en la posición y la intensidad, sin embargo, en CP18 que contiene 100% de ASi destaca su banda en 1643 cm^{-1} de muy baja intensidad y las bandas de 1500-1300 cm^{-1} , que parecen casi imperceptibles.

Se puede decir que la matriz de celulosa modificada muestra dispersión efectiva de ASi en 75% y tal vez hasta en 100% del reforzante añadido; pero al aumentar el contenido de ASi dejan de observarse las vibraciones de los grupos alcohol C-O-H probablemente debido a la interferencia de las nanopartículas de silica entre las fibras de celulosa modificada. Es decir que sumar los efectos de aplicar ultrasonido en estos experimentos y modificar las fibras por reacción de intercambio de disolvente ha permitido orientar las fibras y modificar la disposición de los grupos alcohol C-O-H que antes estaban expuestos en la superficie de las fibras de manera natural facilitando así la incorporación de las nanopartículas de ASi dando como resultado que prevalecen las bandas de vibración de ASi en estos compositos.

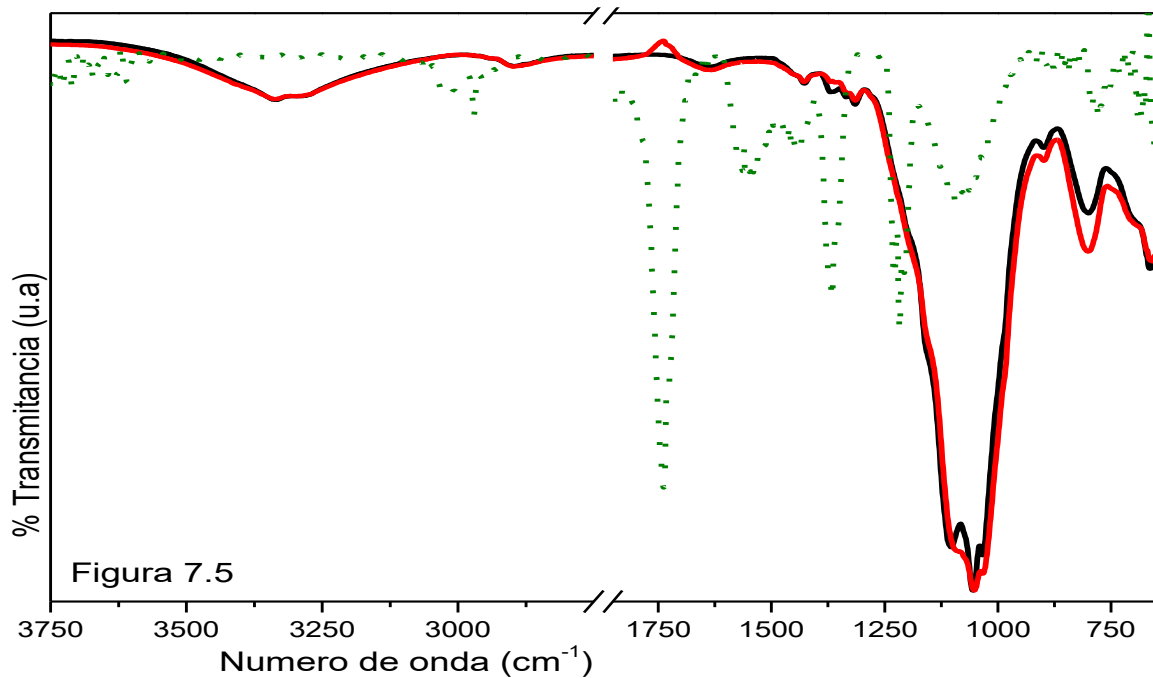
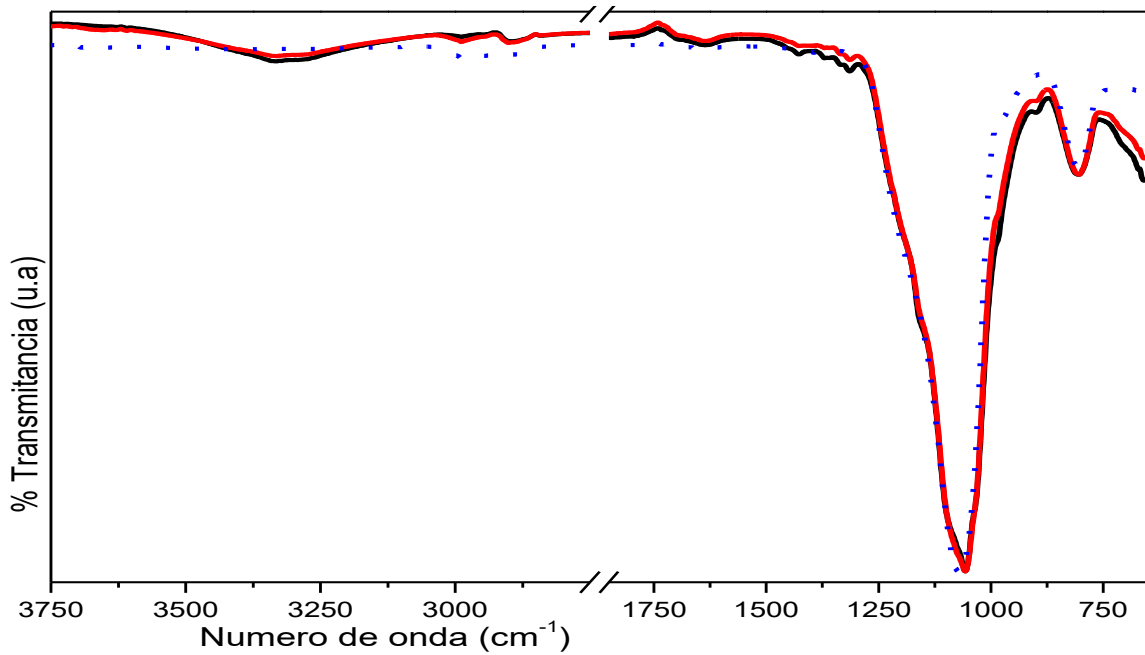


Figura 7.8.- Espectro de IR de CP17, línea negra y CP18, línea roja y ASi, línea punteada azul, Figura 7. 5.

Se puede analizar el efecto del tamaño de partícula de la silica comparando los IR de los compositos CP5 y CP6 contra los de CP15 y CP16, ya que los primeros

contienen la NSi (100 nm) y los segundos la ASi (12 nm). Se aprecia que a pesar de que la matriz celulósica es la misma los IR de estos compositos no son muy semejantes y en aquellos que contienen ASi parecen incorporar las nanopartículas hasta en 75% ya que al 100% el IR es más semejante al de ASi que al de la celulosa. Respecto a los compositos que sólo contienen ASi o NSi como reforzante de la matriz C20, en la Figura 7.9 se encuentran los IR de CP19 y CP20; ambos compositos presentan comportamiento muy diferente al de la Figura 7.10 (CP1, CP2 y NSi), mientras en la Figura 7.9 las bandas de la región característica de los hidróxilos (OH), $3642-3030\text{ cm}^{-1}$, se ve claramente disminuida al aumentar el contenido de ASi. Las bandas de $1500-1300\text{ cm}^{-1}$ ya no son perceptibles en CP20 pero en CP2 si lo son.

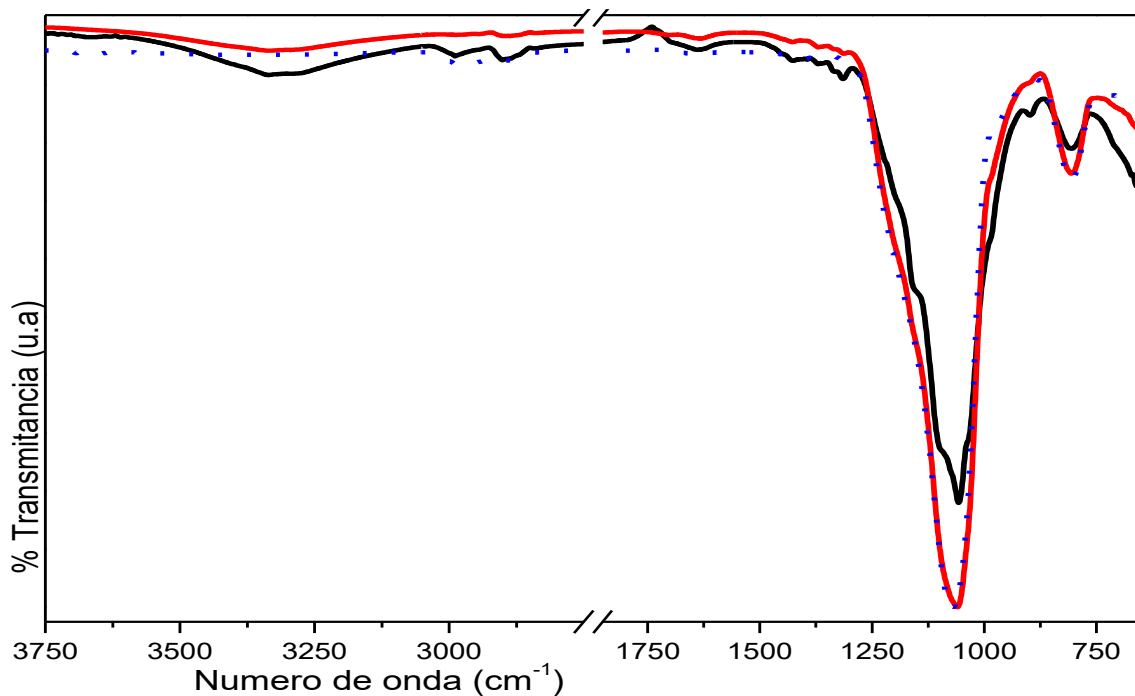


Figura 7.9.- Espectro de IR de CP19, línea negra y CP20, línea roja y ASi, línea punteada azul.

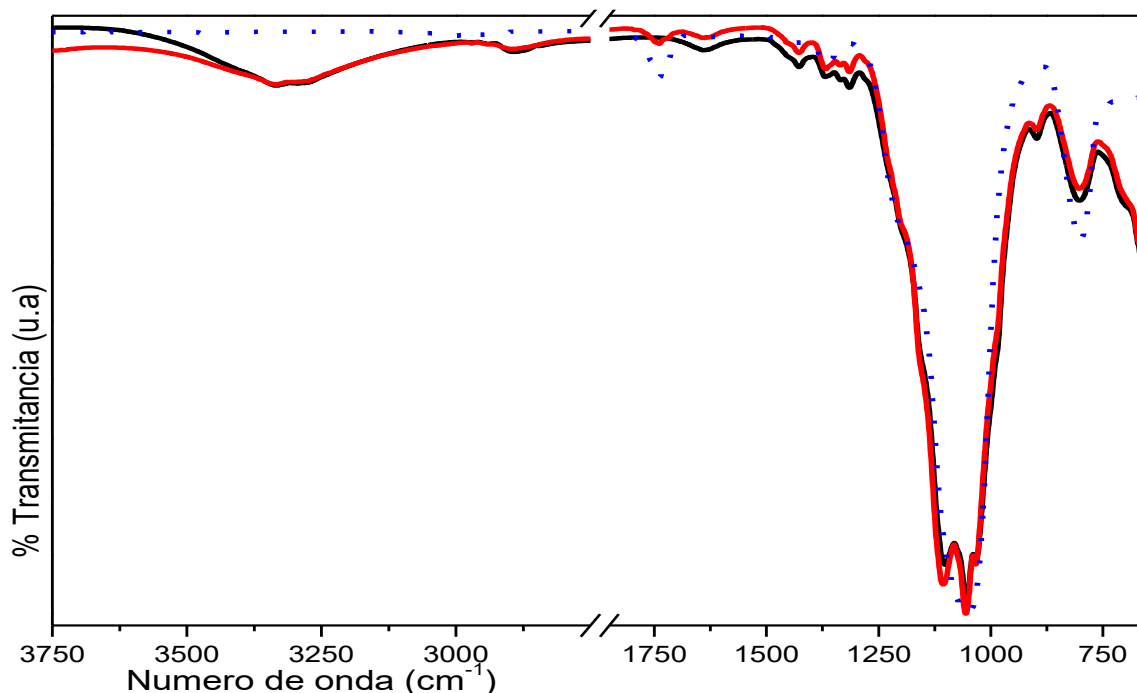


Figura 7.10.- Espectro de IR de CP1, línea negra y CP2, línea roja y NSi línea punteada azul.

Por su parte, las bandas entre 1200-1000 cm^{-1} asociadas a modos de estiramiento del C-O de fragmentos alcohólicos COH y del C-O intra y extra cíclico de los grupos acetal O-C-O-C, en CP2 si se aprecian mientras que en CP20 están traslapados por las vibraciones de la red de ASi.

Por otro lado, respecto a los compositos que sólo contienen ASi o NSi como reforzante de la matriz AG20, CP21 y CP22 en Figura 7.11, se les comparó contra CP3 y CP4 en la Figura 7.12. En la Figura 7.11 se observa disminución de la intensidad de las bandas de los hidróxilos (OH) entre 3642-3030 cm^{-1} , también decrece la banda en 2990 cm^{-1} de las vibraciones del enlace C-H, y es muy claro la desaparición de las bandas de la zona conocida como huella dactilar de la celulosa, comprendida en 1230-870 cm^{-1} , donde se dan las interacciones de C-O (interacciones de estiramiento simétrico y anillo glucosídico), C-C (interacciones de estiramiento en el anillo glucosídico), C-O-C (interacciones asimétricas en el anillo glucosídico), al aumentar la concentración de ASi en estos compositos, en cambio las bandas de

1050 cm^{-1} y 817 cm^{-1} de vibraciones de estiramiento de Si-O y Si-O-Si, respectivamente, han incrementado su intensidad y están traslapando a las bandas de la celulosa. La banda en 900 cm^{-1} se asocia al ordenamiento cristalino de la celulosa, la cual parece imperceptible en el compuesto de mayor concentración de ASi. En suma, se puede decir que la celulosa modificada por reacción de intercambio de disolvente permite la afinidad por las nanopartículas de ASi dando como resultado que las vibraciones características de las cadenas del biopolímero sean interrumpidas por las partículas inorgánicas incorporadas en el compuesto y por tanto en ninguno de los compuestos que contiene ASi: CP17, CP18 y CP21, CP22 se encontró la banda de 900 cm^{-1} con intensidad considerable, pues a mayor contenido de ASi esta banda fue desapareciendo lo cual puede indicar que se ha perdido la cristalinidad de las fibras de celulosa por la incorporación de las nanopartículas de ASi, que en el caso de la matriz AG20 ocurre claramente.

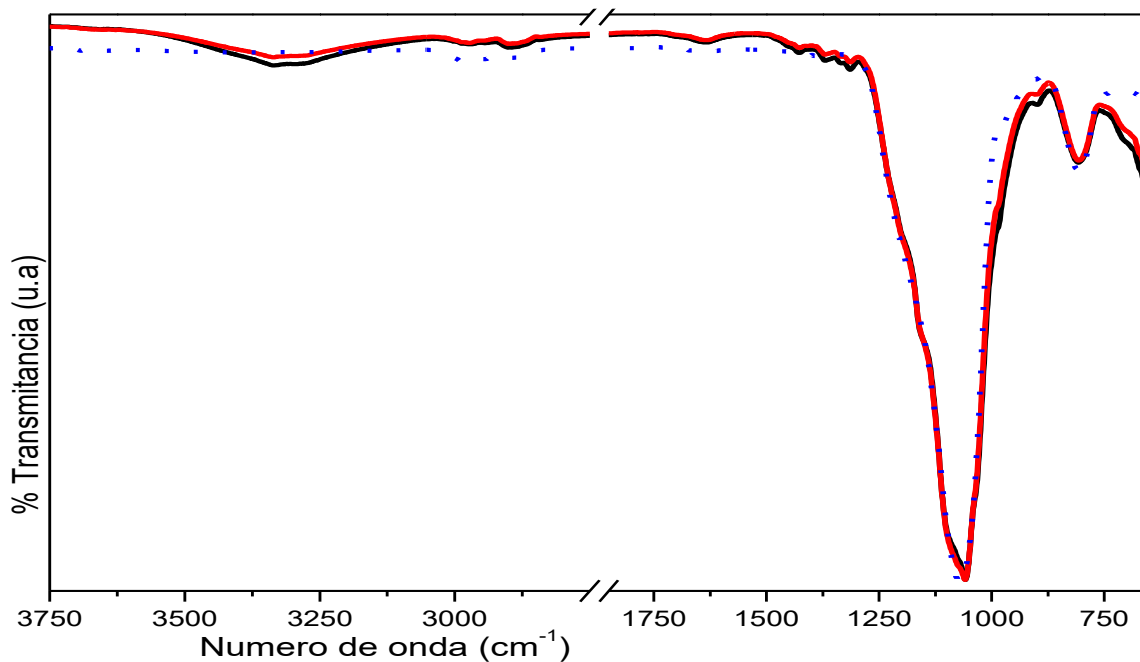


Figura 7.11.- Espectro de IR de CP21, línea negra y CP22, línea roja y ASi, línea punteada azul.

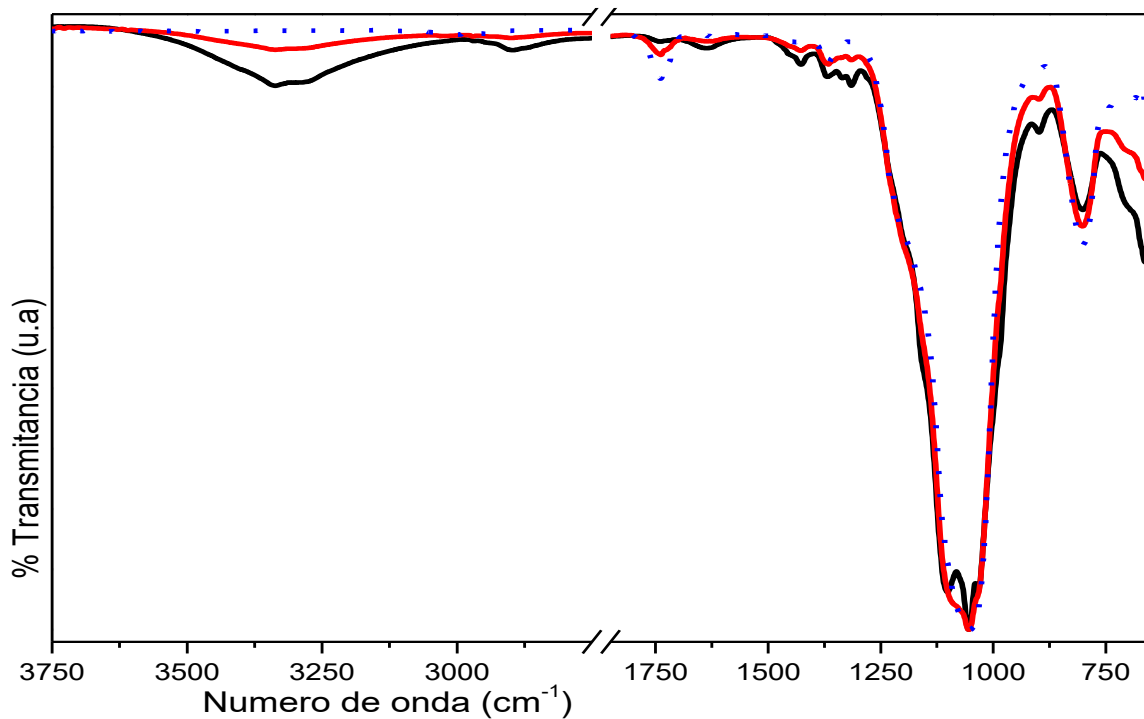


Figura 7.12.- Espectro de IR de CP3, línea negra y CP4, línea roja y NSi línea punteada azul.

El estudio del efecto de la concentración de NSi en la matriz de celulosa natural, C20, se aprecia en los compositos: CP11, CP12, CP1 y CP2, y en la matriz de celulosa modificada, AG20, se aprecia en los compositos: CP13, CP14, CP3 y CP4 se puede observar lo primero en la Figura 7.13 y lo segundo en la Figura 7.14. En base a lo observado en estas figuras podemos decir que al aumentar la concentración del reforzante sobre la matriz celulósica la banda de hidróxilos disminuye su intensidad mientras que las bandas correspondientes a la silica incrementan su intensidad; Al comparar las Figuras 7.13 y 7.14, se puede apreciar que los compositos realizados con celulosa modificada presentan mejor interacción con el reforzante esto se aprecia principalmente en CP4 donde la banda de hidróxilos es de menor intensidad y además la región de 1200 cm^{-1} a 800 cm^{-1} se presenta bandas de enlaces Si-O, Si-O-Si y Si-C.

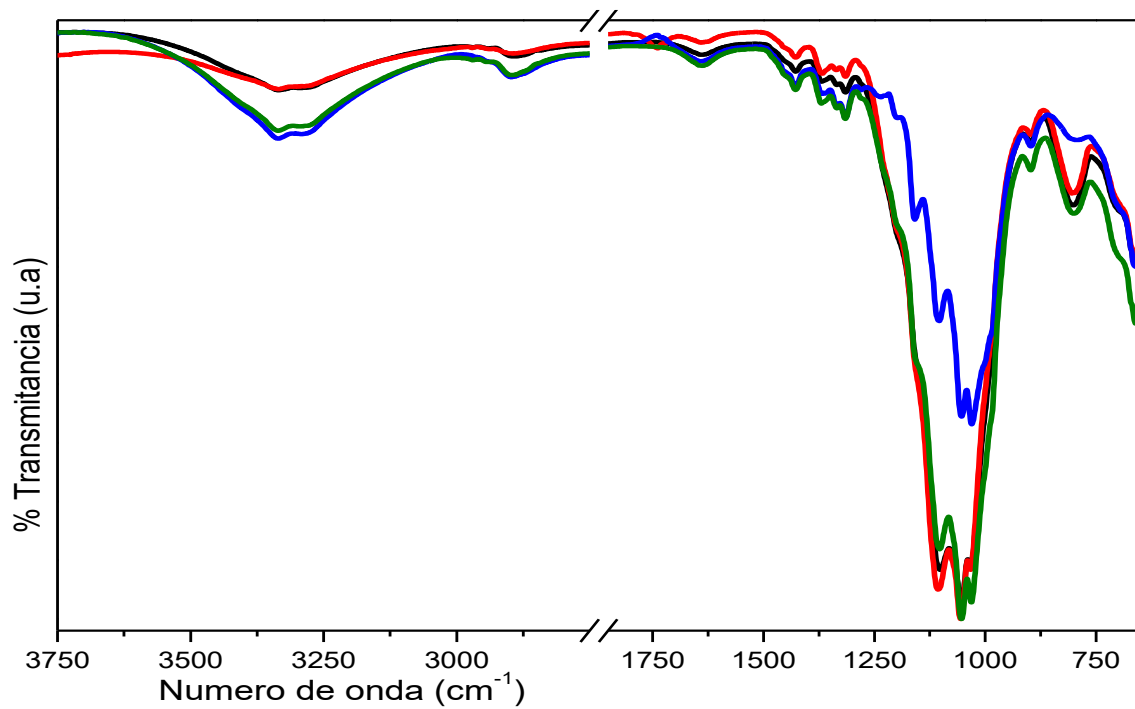


Figura 7.13.-Espectro de IR de CP1, línea negra, CP2, línea roja, CP11, línea azul y CP12, línea verde.

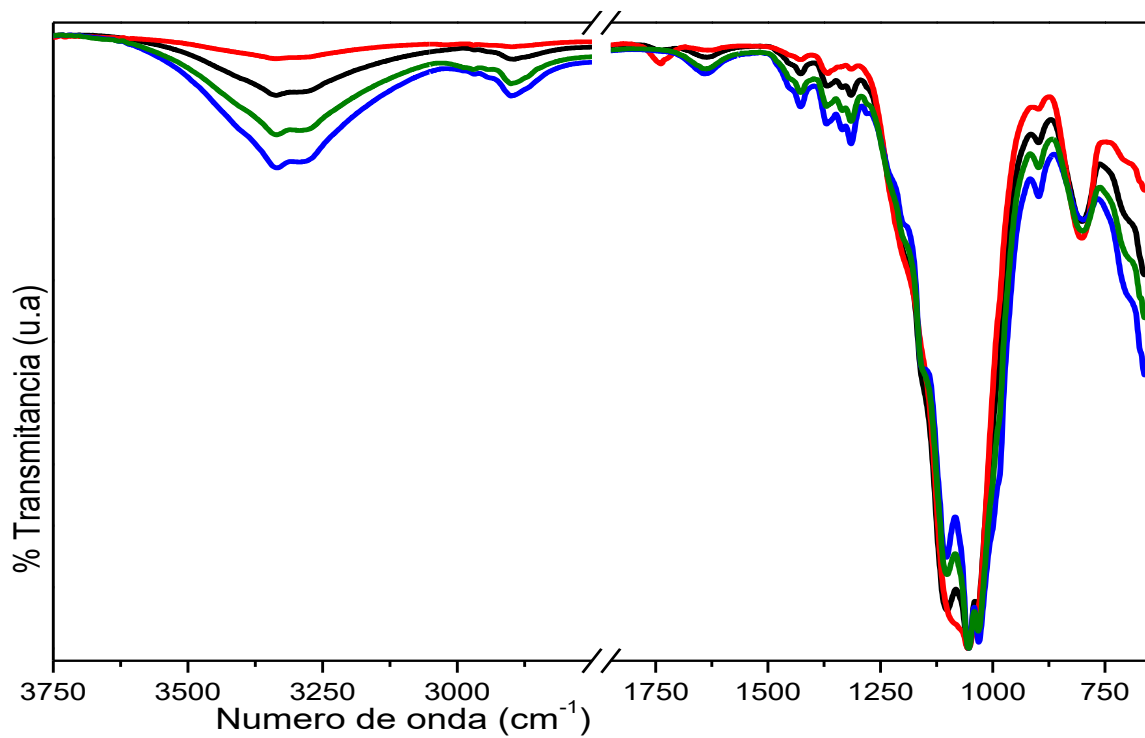


Figura 7.14.-Espectro de IR de CP3, línea negra, CP4, línea roja, CP13, línea azul y CP14, línea verde.

De estos resultados se puede decir que al incrementar la concentración de silica en la matriz de celulosa disminuyó la intensidad de la banda característica de OH y aparecieron las bandas de la red de SiO₂. Este comportamiento fue registrado en el trabajo del grupo de Barud en el 2008 ⁽⁶⁾, del grupo de Klapiszewki publicado en 2013 ⁽⁷⁾, y en el trabajo del grupo de Guzun reportado en el 2014 ⁽⁵⁾.

Al modificar las fibras de celulosa a través de los intercambios de disolvente, con el primer intercambio de disolvente (etanol) se logra un desplazamiento de las moléculas de agua que se encuentran en las fibras de celulosa manteniendo la porosidad de las fibras, y con el segundo intercambio de disolvente (acetona) se cambia la dirección de los hidrógenos dejando así a los grupos hidróxilo de la celulosa más expuestos facilitando la interacción con las partículas de SiO₂.

A continuación se presentan y se discuten los resultados del análisis por DRX de los 22 compositos.

7.2. Difracción de rayos X

Los DRX de las materias primas utilizadas como matriz, C20 y AG20 (Figura 7.15), presentan un perfil amorfo en 15.3 grados, un segundo perfil en 22.5 grados de la región cristalina de la celulosa y un tercer perfil en 34.6 grados. Al comparar ambos patrones de difracción se observa que en 15.3 grados y 22.5 grados de AG20 es ligeramente más intenso que C20. De acuerdo al estudio de French, se encontró que los perfiles de difracción de las matrices corresponden a celulosa Iβ ⁽⁹⁾.

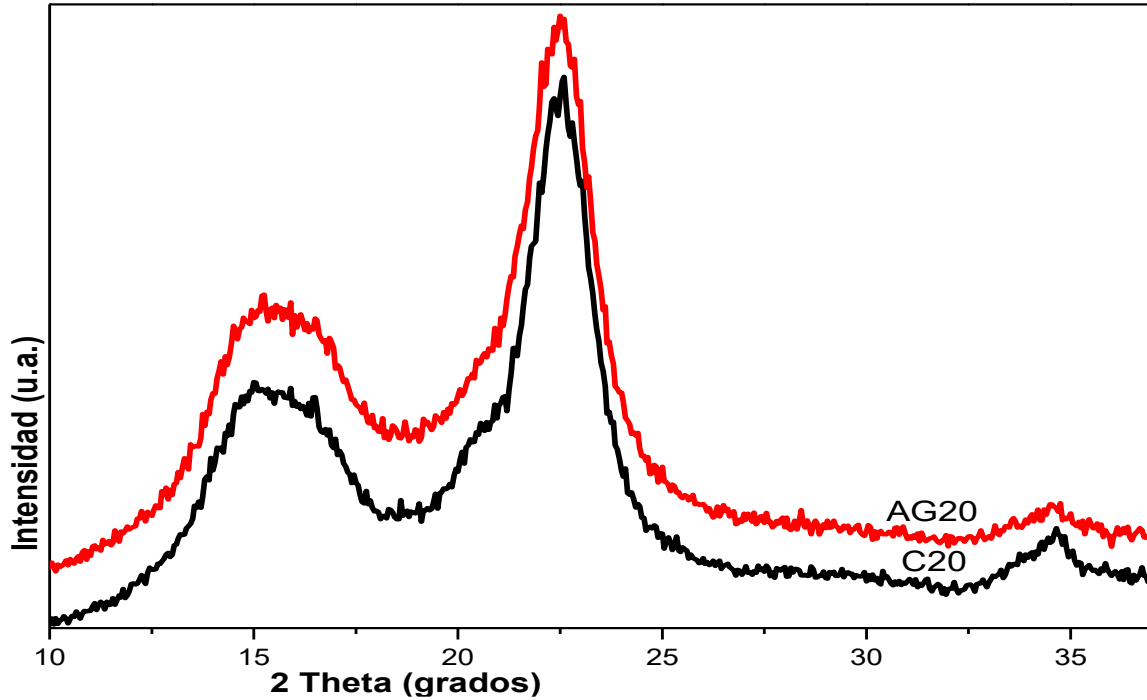


Figura 7.15.- Diffractograma de las matrices C20, línea negra y AG20, línea roja.

En la Figura 7.16 se observan los patrones de difracción de las partículas inorgánicas NSi y ASi y CAR, donde se aprecia en CAR tres perfiles de difracción, los primeros dos se encuentran en 20.7 grados y 21.8 grados y presentando el máximo de difracción en 26.5 grados; en el caso de la sílica tanto ASi como NSi presenta un perfil de difracción amorfo cuyo máximo de difracción se da aproximadamente en 21.6 grados, siendo ASi más amorfa que NSi.

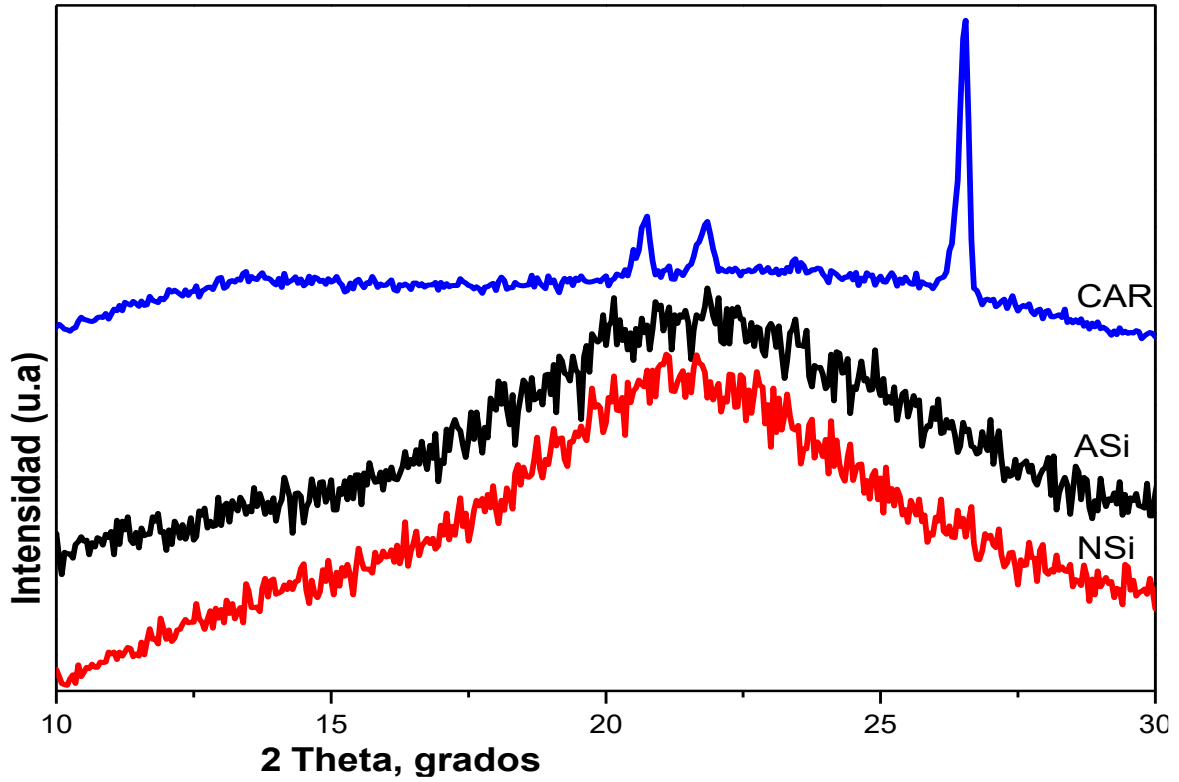


Figura 7.16.- Difractograma de los reforzantes NSi, línea roja; ASi, línea negra y CAR, línea azul.

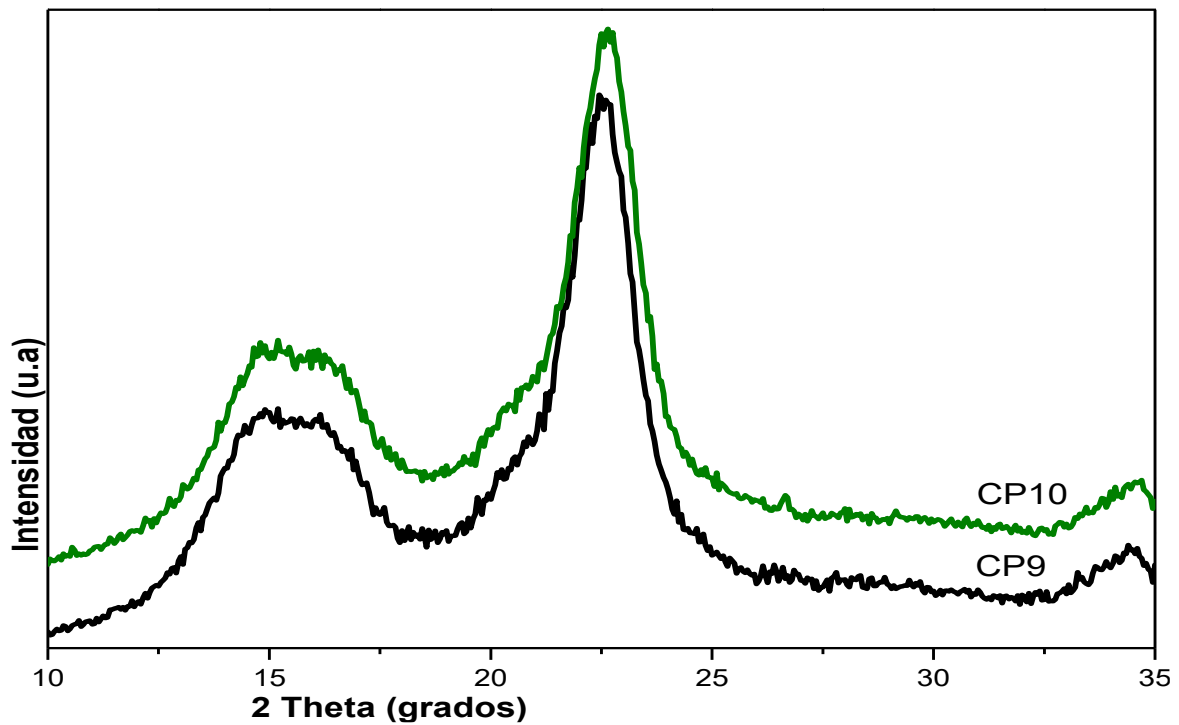


Figura 7.17.- Difractograma de composites de C20 y AG20 con CAR constante.

Mientras que en la Figura 7.17 se observan los patrones de difracción de los compositos que sólo contienen CAR en cantidad constante, sólo la matriz de celulosa varío en cada composito. Se observan los perfiles de difracción de la celulosa, en 15.3 grados el perfil amorfo, en 22.6 grados y 22.4 grados para CP9 y CP10 respectivamente, correspondiente al perfil cristalino de la celulosa y en 34.5 grados, en el caso de CP9 se observa un pico de baja intensidad en 26.6 grados el cual corresponde al máximo de difracción de CAR observado en la Figura 7.17. Por lo se puede decir que está ocurriendo una interacción entre la celulosa y CAR.

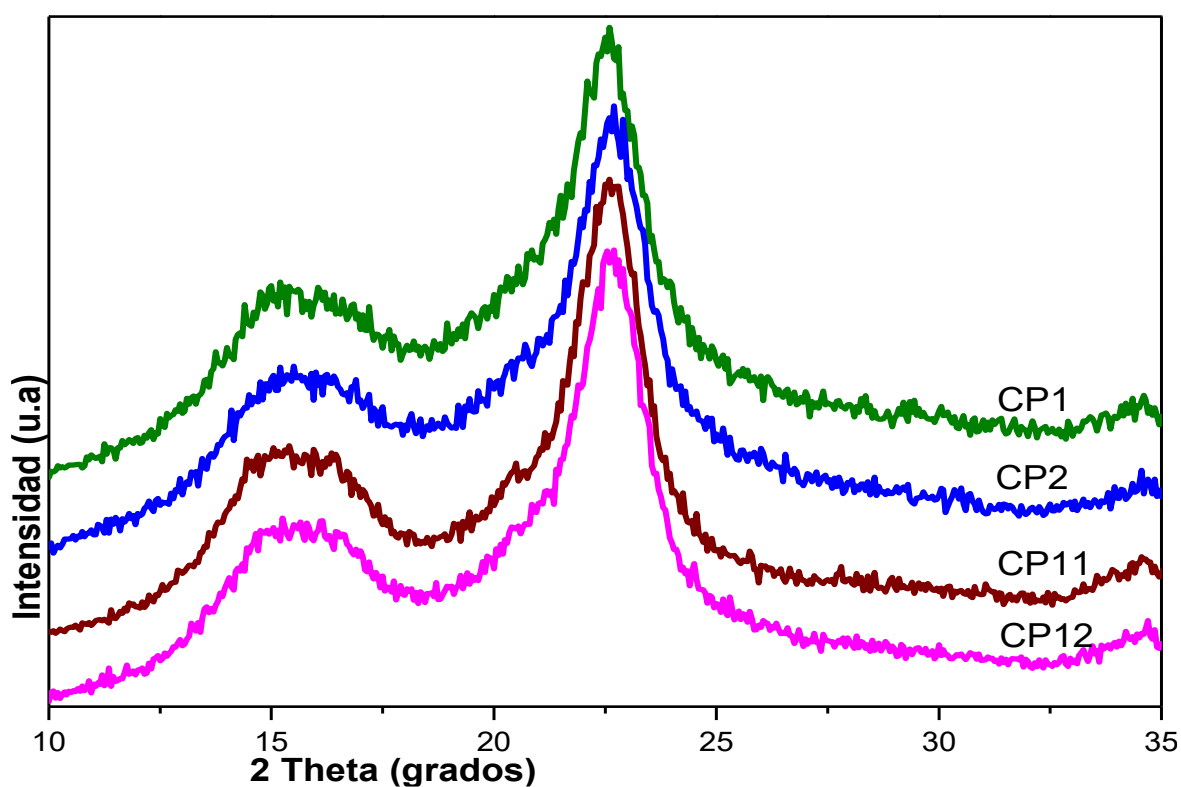


Figura 7.18.- Difractograma de los compositos de C20 variando la concentración de NSi.

En la Figura 7.18 se observa el máximo de difracción en 22.6 grados correspondiente a la región cristalina y la región amorfa en 15.6 grados y en 34.7 grados solo en el caso de la patrón de difracción del composito CP1 donde el máximo de difracción se encuentra desplazado a 22.5 grados; al comparar los patrones de difracción de estas

muestras podemos decir que al aumentar la cantidad de NSi incorporado en la matriz de C20 esta tiende a volverse amorfa, esto se aprecia con más claridad en el pico de difracción en 22 grados (región cristalina) el cual se vuelven menos intenso y más ancho.

En lo que respecta a la Figura 7.19 se observan los DRX de los composites que contienen en la matriz celulósica natural, C20, los reforzantes NSi y ASi, cada uno con CAR constante, los cuales al disminuir el tamaño de partícula de SiO₂ se vuelven más amorfos, los perfiles difractográficos en 15 grados y 22.5 grados para CP16 son más anchos y menos intensos que los perfiles de CP6 en la cual el máximo de difracción se encuentra desplazado a 22.7 grados.

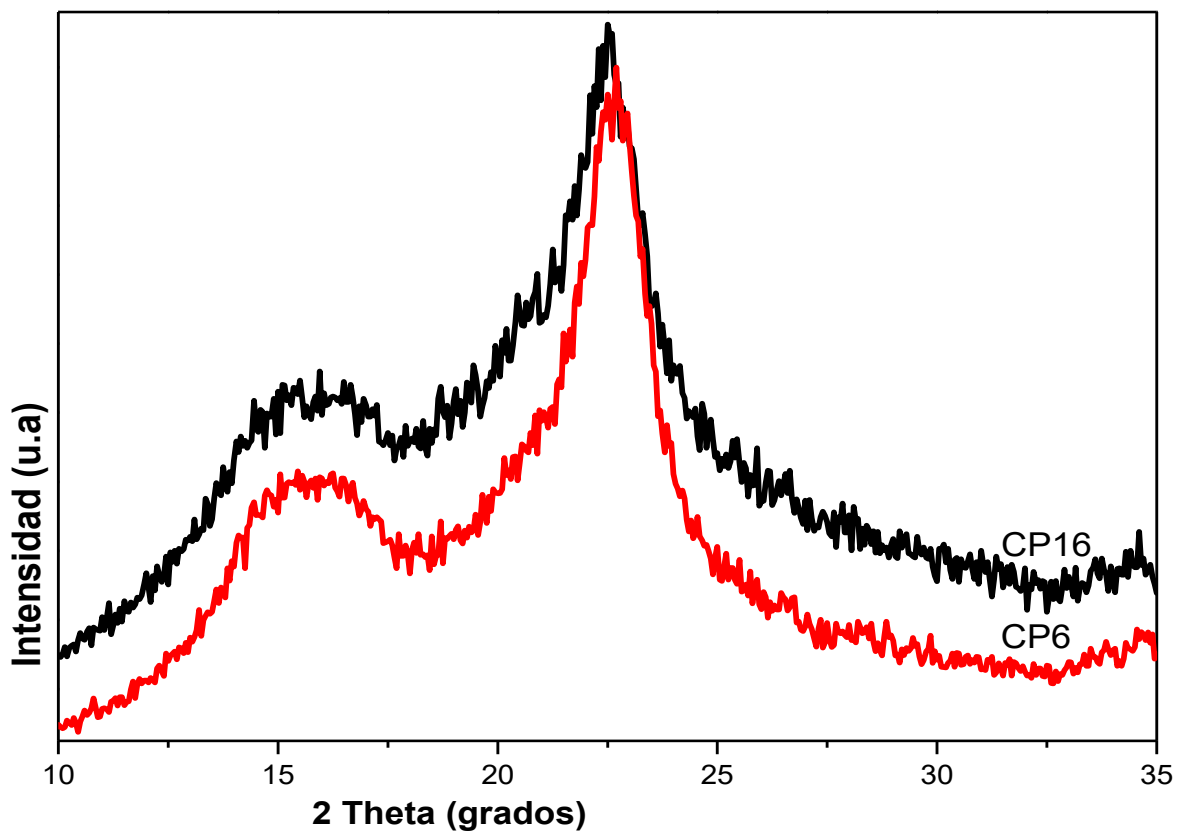


Figura 7.19.- Diffractograma de composites de C20 con NSi o ASi y CAR constante, CP6, línea roja y CP16, línea negra.

Los DRX de composites de la matriz celulósica modificada, AG20 con NSi o ASi y CAR constante se pueden observar en la Figura 7.20 que los composites presenta perfiles de difracción muy similares en contraendose en 15.6 grados un pico amorfo y en 22 grados un pico cristalino y un tercer perfil en 34.7 grados. Los perfiles difractográficos de CP18 son ligeramente más amorfos que los de CP8, pero en ambas muestras estos perfiles se vuelven amorfos con respecto al patrón de difracción de AG20 (Figura 7.15), por lo que se puede decir que la celulosa esta interaccionando con el SiO₂. Al comparar esta imagen con la Figura 7.19 se puede deducir que las fibras modificadas presentan una mejor interacción con las partículas de SiO₂.

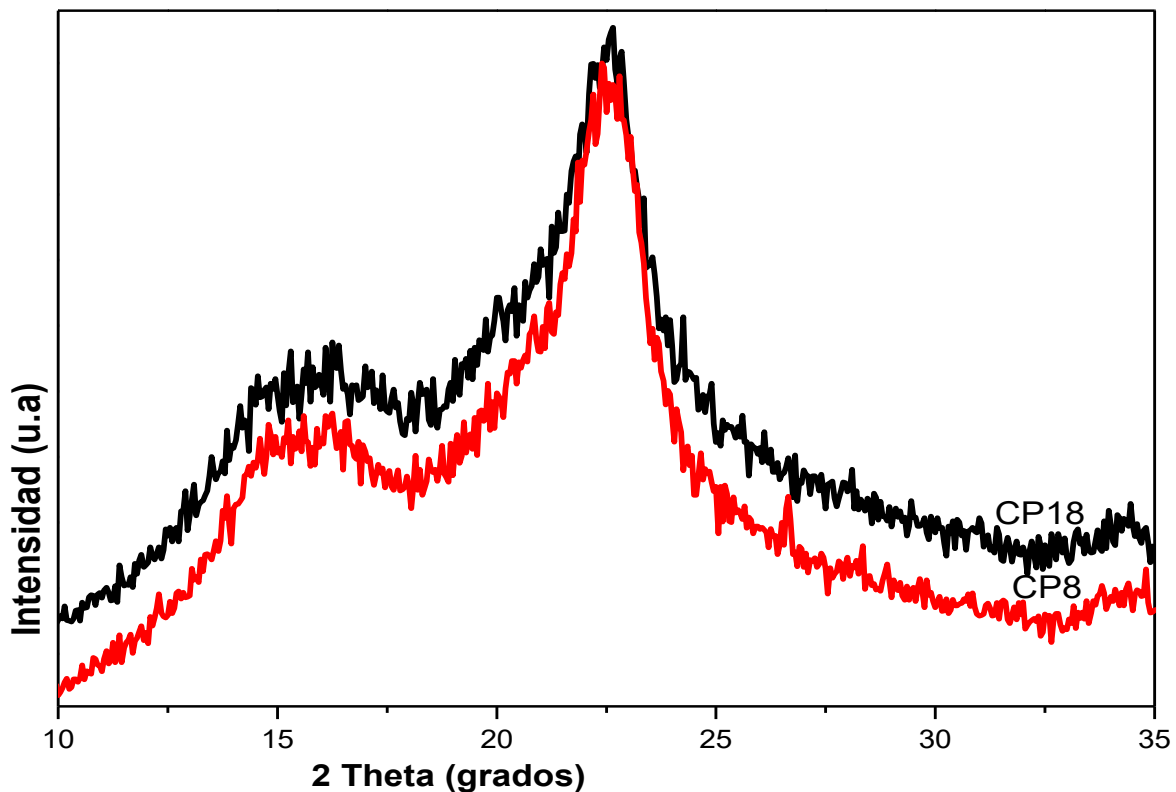


Figura 7.20.- Difractograma de composites de AG20 con NSi o ASi y CAR constante

En la Figura 7.21 se pueden observar los perfiles de difracción característicos de la celulosa en 15 grados de la región amorfa y 22 grados de la región cristalina así como un tercer perfil en 34 grados, pero al comparar los composites CP2 y CP22 podemos apreciar claramente que CP22 es más amorfo que CP2, esto es debido a la influencia

del tamaño de partícula de SiO_2 , al disminuir el tamaño de partícula el perfil cristalino de la celulosa se amorfiza.

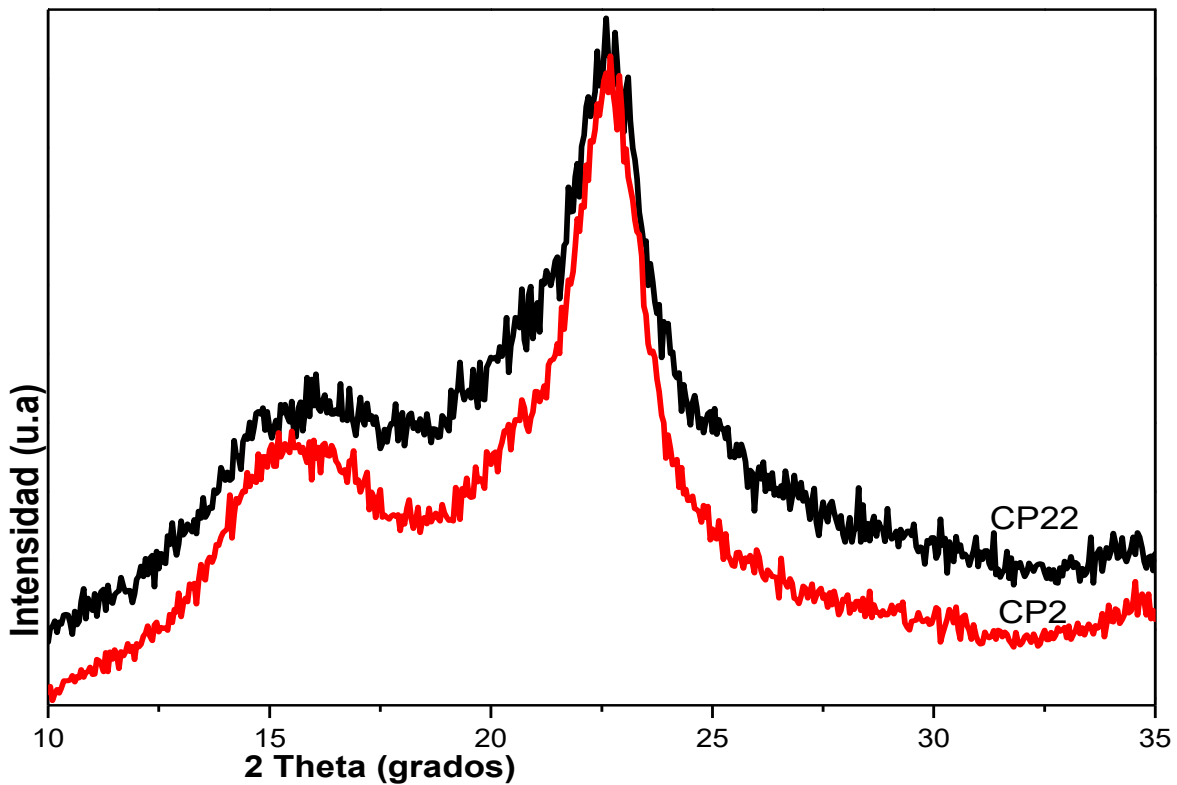


Figura 7.21.- Diffractograma de composites de C20 y AG20 con reforzantes constantes.

De acuerdo a los resultados obtenidos en DRX se puede concluir que al incrementar la concentración de partículas de SiO_2 los perfiles de la celulosa en 15 grados y 22 grados tienden a amortizarse, ese mismo comportamiento fue observado por el grupo de trabajo de Guzun en el 2014 ⁽⁵⁾.

Por lo que disminuir el tamaño de partícula del reforzante se da una mejor interacción entre este con la matriz.

Al modificar las fibras de celulosa se logra una mejor interacción entre la matriz y el reforzante. Al igual podemos concluir que CAR interacciona con la celulosa.

Estos resultados indican que se ha conseguido la incorporación de los reforzantes inorgánicos (nanopartículas) en las fibras de la celulosa.

7.3. *Análisis térmico.*

Los composites se sometieron a análisis térmico para determinar su comportamiento respecto a la temperatura y conocer su temperatura de degradación. Este análisis se realizó por medio de TGA y DSC.

7.3.1. *Análisis térmico gravimétrico.*

En las siguientes figuras podemos observar en los composites dos pérdidas de peso, la primera y más significativa se da aproximadamente en 250 °C la cual se atribuye a la degradación de las cadenas de celulosa y una segunda degradación cercana a 438 °C asociada a la degradación del composite híbrido presente.

En la Figura 7.22 se encuentran los termogramas de los composites de matriz C20 y NSi: CP1 y CP2 y además de los composites de matriz AG20 y NSi: CP3 y CP4.

Se aprecia que CP1 presenta su máxima pérdida de peso a una temperatura inicial de 250.9 °C y dicha degradación termina en 369.5 °C, presentando un porcentaje de pérdida de peso de 34.7% atribuible a la degradación de la cadena de celulosa, se presenta una segunda pérdida de 446.6 °C a 494.4 °C, esta degradación se debe las moléculas orgánicas que están interaccionando con las partículas de NSi. El termograma de CP2 presenta un comportamiento similar a CP1, donde máxima pérdida de peso se observa a una temperatura inicial de 250.4 °C y termina a 382.2 °C con un porcentaje en pérdida de peso del 45%, debida a la degradación de celulosa, de 424.8 °C a 490.4 °C se presenta una segunda pérdida de peso, mientras que en CP3 sufre de 253.2 °C a 367.2 °C una pérdida de 38.13% en peso y una segunda pérdida de peso se aproximadamente de 408.7 °C a 490.4 °C, en el caso de CP4 presenta la máxima pérdida de peso de 254.4 °C a 364.9 °C con un porcentaje de pérdida de peso del 27.5% y a 407.5 °C a 474.3 °C se da una segunda pérdida de peso. En estas muestras se observa un comportamiento similar entre ellas siendo la primera pérdida de peso ocasionada por la degradación de la cadena de celulosa y

la segunda a causa de la degradación de moléculas orgánicas que interaccionan con NSi.

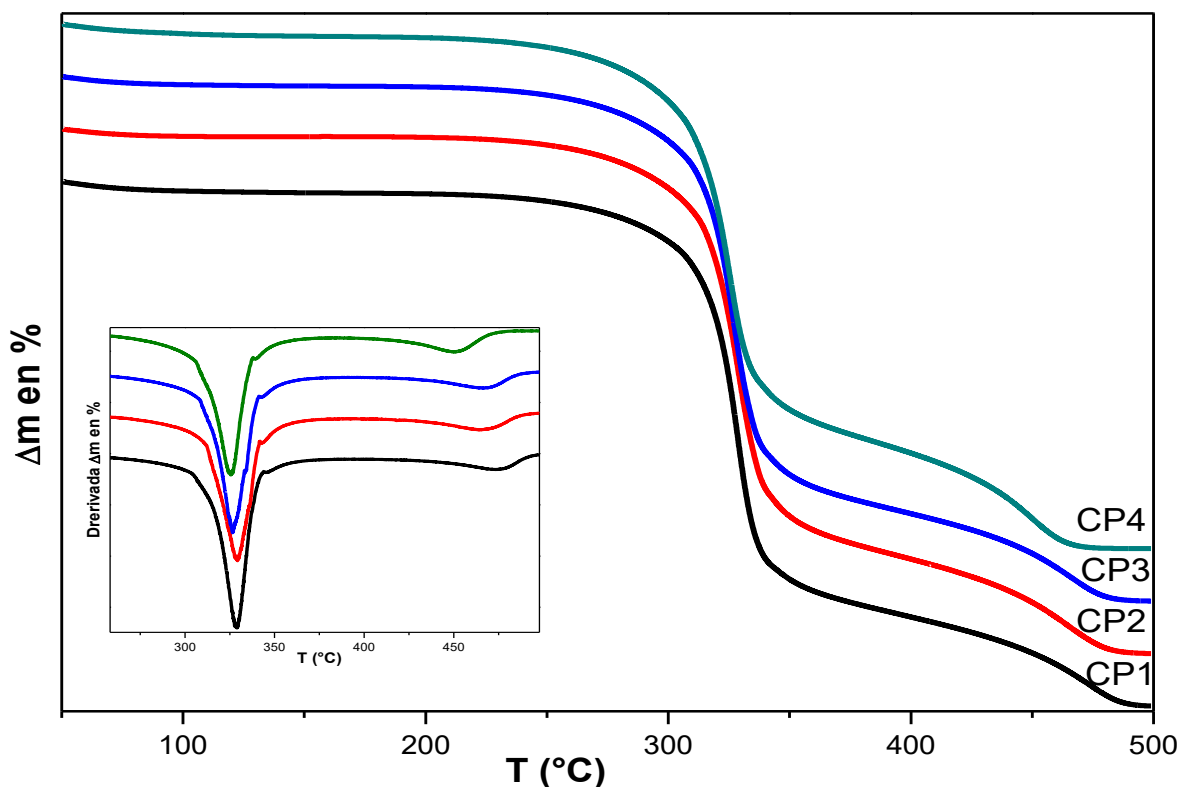


Figura 7.22.- Termograma de composites de C20 y AG20 con NSi.

Los termogramas de los composites que además de la NSi emplearon como reforzante CAR: CP5, CP6, CP7 y CP8 se muestran en la Figura 7.23.

CP5 presenta dos pérdidas de peso la primera pérdida se da a 277.7 °C a 365.4 °C la cual se atribuye la descomposición de cadena de celulosa y presenta un porcentaje en pérdida de peso del 46.2% del total de la masa del composite, mientras su segunda degradación inicia a 429.1 °C y termina en 492.9 °C y su pérdida de peso es de 8%. CP6 presenta dos pérdidas de peso en el material siendo la primera a 276.4 °C y terminando a 369.4 °C y de mayor porcentaje en pérdida de peso de aproximadamente 43%, seguida del segundo fenómeno de descomposición al cual se da a una temperatura de 420.0 °C a 486.4 °C perdiendo alrededor del 16.3% de la

masa del compuesto; para el caso de CP7 se aprecia un comportamiento muy similar en el que su primera temperatura de descomposición se da entre 271.3 °C a 366.7 °C presentando una pérdida de peso del 46%, seguida de una segunda pérdida de peso la cual se da entre 423.9-489.0°C con el 12.8% en pérdida de peso; para CP8 la temperatura a la que se da la descomposición de la cadena de celulosa es a 276.4 °C y terminando en 364.2 °C con un porcentaje de 34.2% de pérdida de peso, seguida de un segundo fenómeno de descomposición en el material en cual tiene una pérdida de peso del 9.3% y ocurre entre 421.3-486.4 °C.

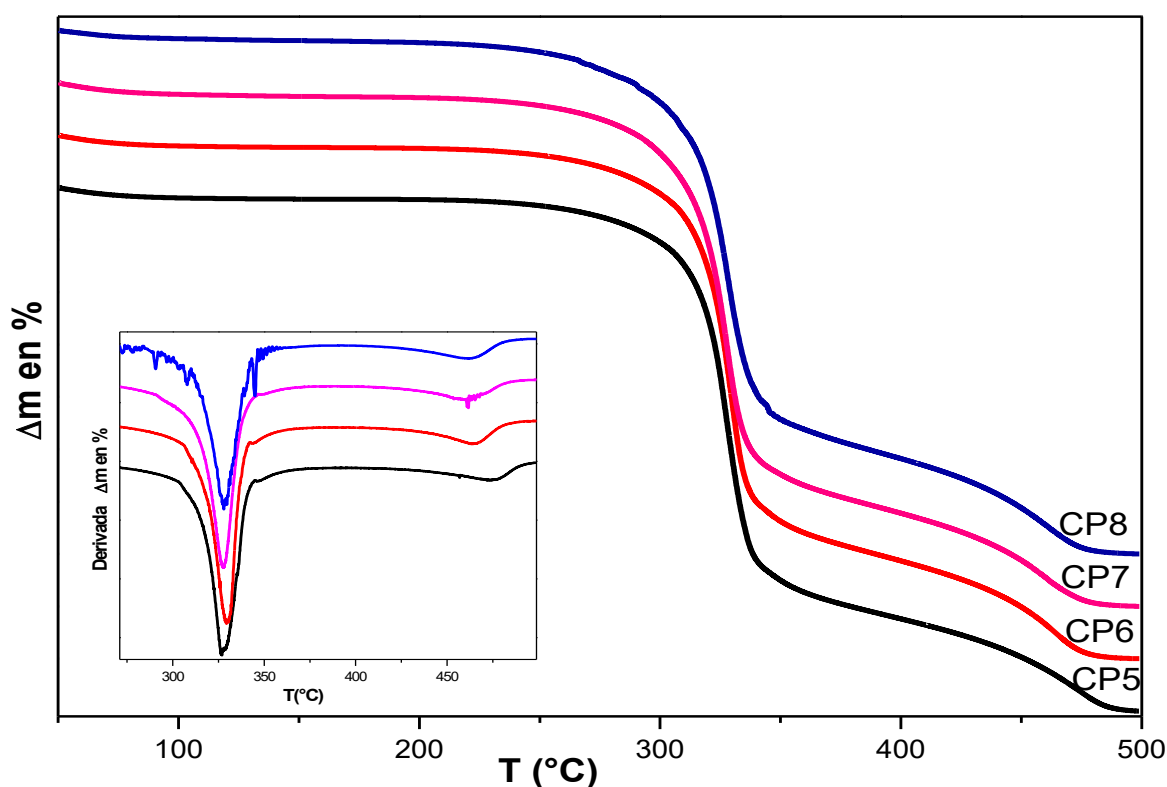


Figura 7.23.- Termograma de compositos de C20 y AG20 con NSi y CAR constante.

De los compositos en los que se empleó como reforzante ASi y CAR, se muestran sus termogramas en la Figura 7.24, los de CP15, CP16 que contienen la matriz C20 y los de CP17, CP18 que contienen la matriz AG20.

Para CP15 (Figura 7.24) se observa que la temperatura en la que se inicia la pérdida de peso es a 294.2 °C y termina a 373.1 °C perdiendo 48.7% de peso, es decir casi el 50% del compuesto, a causa de degradación de la cadena de celulosa, mientras que

en CP16 la temperatura de degradación es 294.2-374.3 °C con un 46.9% de pérdida de peso atribuible a la degradación de celulosa, en el caso de CP17 presenta pérdida de peso del 48.6% ocurrido de 295.5-370.5 °C, por la descomposición y degradación de la celulosa, en CP18 se obtiene un 40.6% de pérdida de peso de 296.8-366.7 °C.

Los compositos de ASi como reforzante de la matriz de C20 y AG20, Figura 7.25, se observan en CP19 que presenta una pérdida de peso del 54.1% en la región térmica de 289.1-379.4 °C, esta pérdida es por la degradación de la cadena de celulosa, en el caso de CP20 presenta un comportamiento similar a CP19 con pérdida de peso de 47.8% ocurriendo de 290.4-384.5 °C, mientras que CP21 presenta un comportamiento diferente al de las otras muestras presentando tres pérdidas de peso, presentándose la primera aproximadamente en 100 °C por pérdida de humedad presente en el composito, la segunda pérdida de peso se da entre 130.2 °C y 206.5 °C, atribuida a la pérdida de agua intramolecular cristalizada en el material compuesto, la tercer pérdida de peso y la más significativa ocurre de 319.7 °C a 404.9 °C con pérdida de peso de 56.3%, el cual se atribuye a degradación de la cadena de celulosa, siendo CP21 la muestra con mayor estabilidad térmica, en el caso de CP22 presenta un comportamiento similar a CP19 y CP20, presentado de 293.0 °C a 378.2 °C un 41.3% en pérdida de peso.

En la Tabla 7.2 se presentan las temperaturas obtenidas por DTG de los compositos elaborados con NSi y ASi. Mientras que en la Tabla 7.3 se muestran los porcentajes de la pérdida de peso total de los compositos, así como el porcentaje de peso remanente.

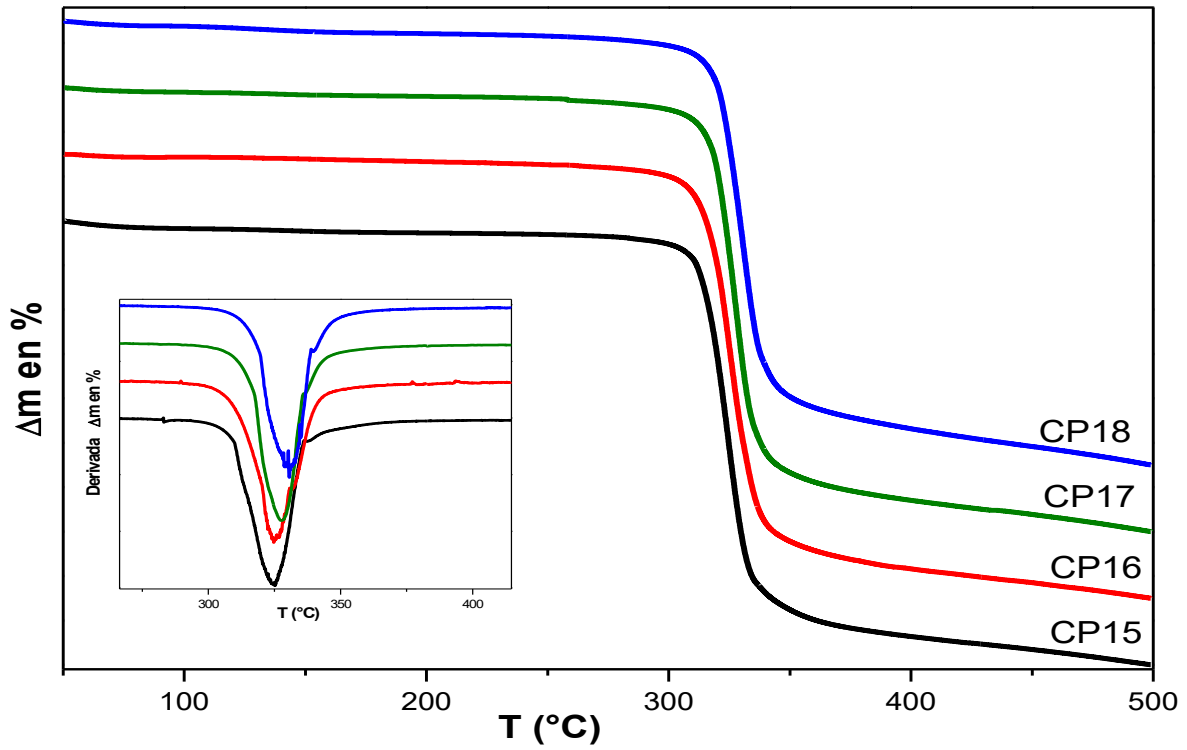


Figura 7.24.- Termograma de compositos de C20 o AG20 y ASi, CAR.

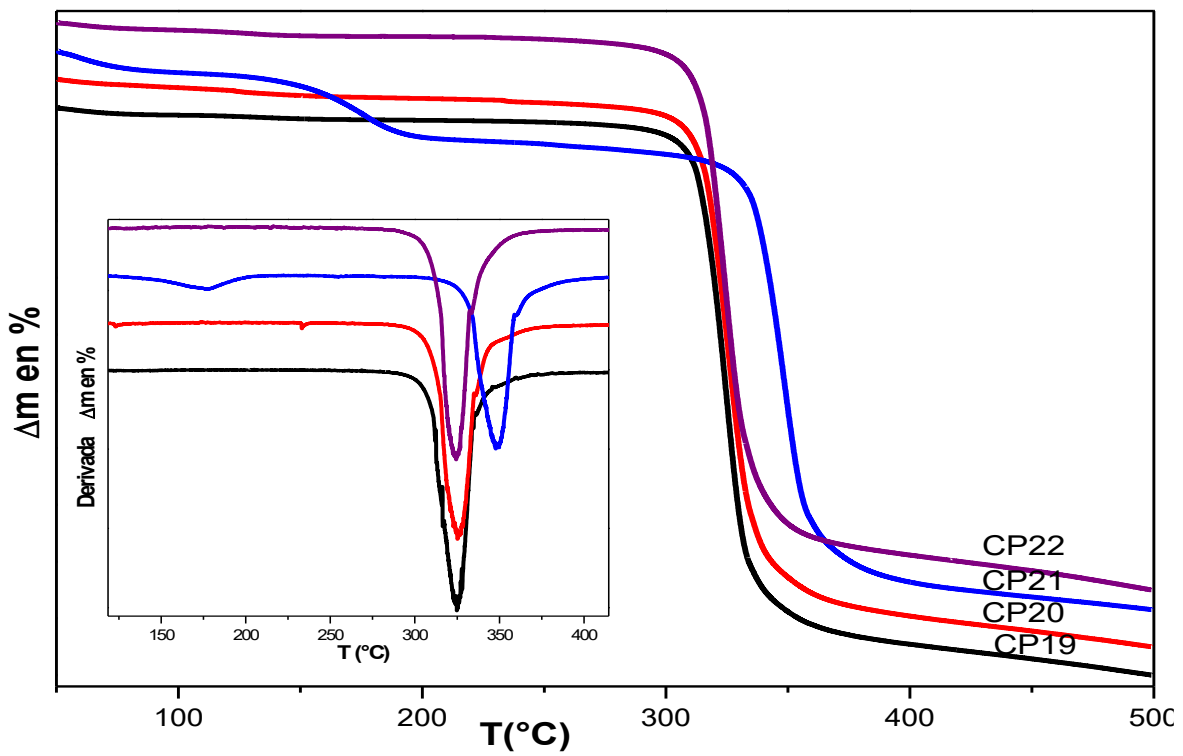


Figura 7.25.- Termograma de compositos de C20 y AG20 con ASi.

Tabla 7.2.- Temperaturas obtenidas por DTG de los compositos de NSi y ASi.

Composito	T(°C)	Composito	T(°C)
CP1	327	CP15	324
CP2	320	CP16	324
CP3	326	CP17	327
CP4	325	CP18	330
CP5	327	CP19	324
CP6	326	CP20	325
CP7	235	CP21	349
CP8	325	CP22	324

Tabla 7. 3.- Masa remanente y masa pérdida total de los compositos hasta 500°C.

Composito	Pérdida de masa (%)	Masa remanente (%)
CP1	44.8	55.2
CP2	59.1	40.9
CP3	50.3	49.7
CP4	37.9	62.1
CP5	62.1	37.9
CP6	56.8	43.2
CP7	52.6	47.4
CP8	44.4	55.6
CP15	54.4	45.6
CP16	51.5	48.5
CP17	54.5	45.5
CP18	47.3	52.7
CP19	59.2	40.8
CP20	52.7	47.3
CP21	65.8	34.2
CP22	46.3	53.7

Estos resultados permiten concluir que la silica brinda estabilidad térmica a la celulosa, ya que la celulosa sufre la degradación térmica en 200 °C, pero al reforzar las fibras con silica: NSi y ASi, se da un desplazamiento de la temperatura de degradación aproximadamente a 250 °C en NSi y a 300 °C en ASi; siendo ASi la que le brinda mayor estabilidad térmica a las fibras, mientras que los compositos con NSi presentan menor estabilidad térmica con respecto a los obtenidos con ASi. Dicha estabilidad térmica se atribuye a la interacción de las fibras de celulosa con las

partículas de sílica, por lo que podemos decir que al disminuir el tamaño de partícula se logra una mayor distribución de la SiO₂ en la matriz celulósica aumentando la estabilidad térmica de esta, este mismo fenómeno fue observado por Raabe y Song.

Raabe y su grupo de trabajo en el 2014 observaron que las partículas de sílica le brindaban estabilidad térmica a la celulosa ⁽¹⁰⁾ al igual que el grupo de Song que observó que las nanopartículas de sílica le brindan estabilidad térmica a la celulosa y que conforme se va aumentando la concentración de las nanopartículas de sílica aumenta la estabilidad térmica del material ⁽¹¹⁾.

7.3.2. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite obtener información sobre la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia. Los compositos fueron analizados por esta técnica y los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras.

Los compositos de C20, NSi y NSi/ CAR (Figura 7.26), presentan un comportamiento similar en donde se puede observar una transición endotérmica a una temperatura máxima de 95 °C por la evaporación del agua presente en los compositos, de 249.3 °C a 319.8 °C se da una transición exotérmica, debida a la degradación de la celulosa, inmediatamente después de esta transición se da otra transición exotérmica la cual inicia para CP1 en 327.7 °C, CP2 en 326.1 °C, CP5 en 328.1 °C y CP6 en 326.4 °C; esta ultimo fenómeno térmico se debe a la degradación de CAR y componentes orgánicos que interaccionan con SiO₂.

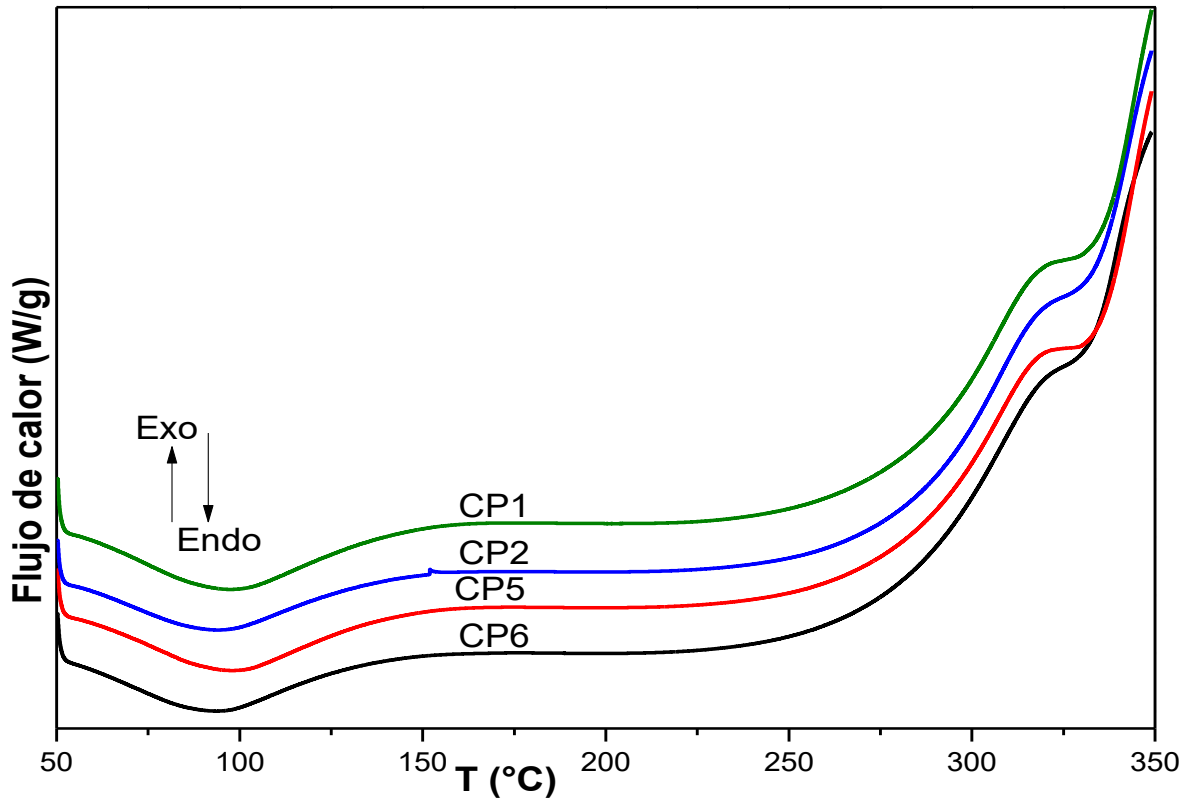


Figura 7.26.- Termograma de composites de C20 reforzados con NSi y CAR.

En la Figura 7.27 se muestran los composites reforzados con ASi y CAR, donde para todas las muestras se observa aproximadamente en 100 °C una transición endotérmica por la evaporación de la humedad presente en el material, CP15 sufre de dos transiciones de tipo exotérmicas la primera se da de 287.8 °C a 308.9 °C y la segunda inicia a 315.4 °C; mientras que CP16 presenta una transición exotérmica a 303.1 °C; en el caso de CP19 sufre dos transiciones endotérmicas los cuales tienen como temperaturas máximas 304.9 °C y 317.3 °C, seguida de una transición exotérmica; en lo que respecta a CP20 presenta una transición endotérmica a una temperatura máxima de 307.9 °C, posteriormente a 318.4 °C se da una segunda transición de tipo exotérmico.

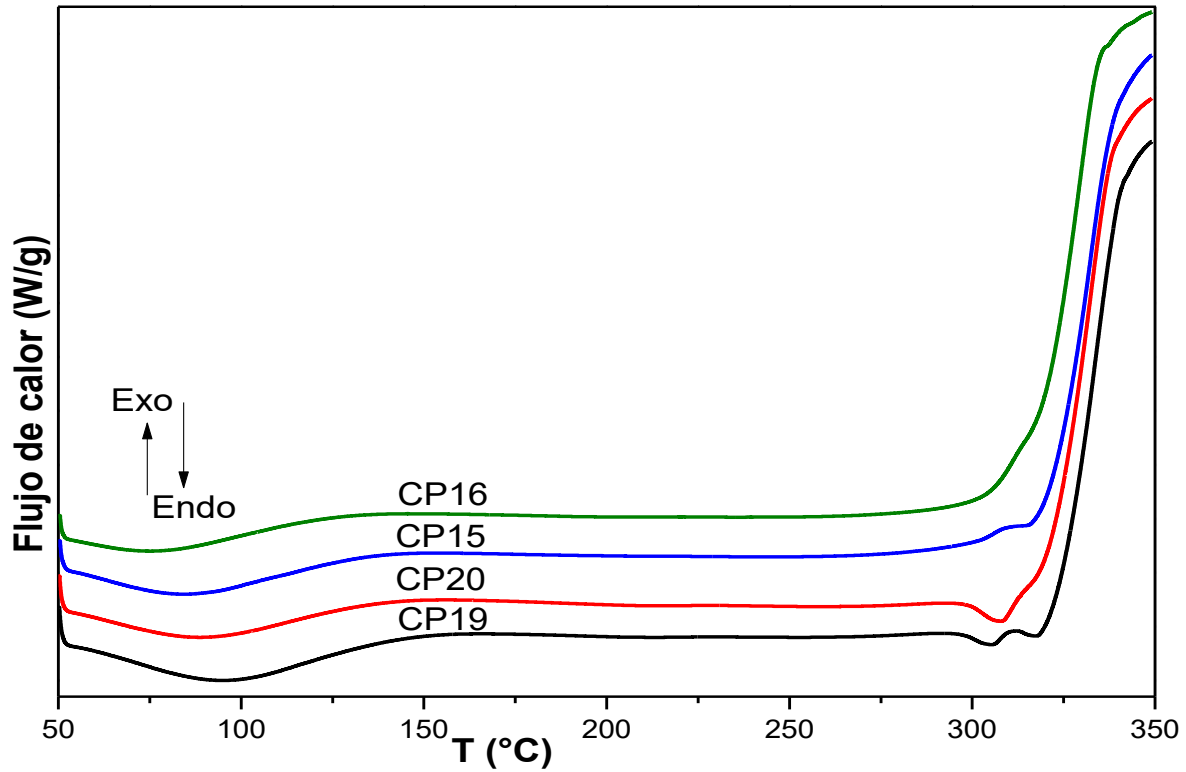


Figura 7.27.- Termograma de compositos de C20 reforzados con ASi y CAR.

A continuación se van a discutir los resultados de la matriz de AG20 con los reforzantes inorgánicos.

En la Figura 7.28 se muestran los resultados de los compositos reforzados con NSi y CAR, en donde se aprecia una transición endotérmica cerca de 100 °C la cual es ocasionado por la evaporación del agua residual; los compositos CP4 y CP8 presentan el mismo comportamiento, observándose dos transiciones exotérmicas, la primera se da de 233.2-324.3 °C y la segunda inicia a 329.1 °C, en el caso de CP3 y CP7 presenta una transición exotérmica las cuales inician a 253.1 °C y 352.6 °C, respectivamente.

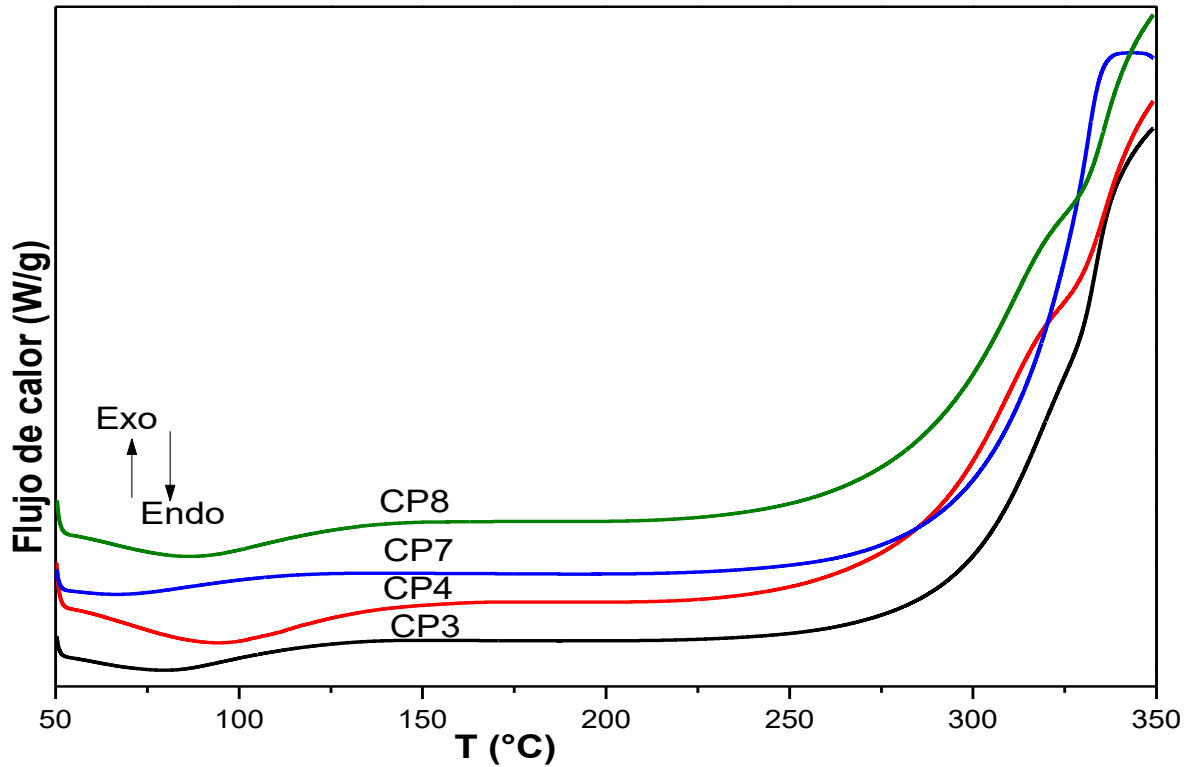


Figura 7.28.- Termograma de DSC de los composites realizados con AG20, NSi y NSi/CAR.

En la Figura 7.29 se muestra el resultado de DSC para los composites elaborados con AG20, ASi y CAR, en donde podemos apreciar que CP18 presenta un comportamiento diferente al de CP21 y CP22, en CP18 se puede apreciar en 99.5 °C una transición e tipo endotérmica por la evaporación del agua residual, se observa una perturbación en 279 °C la cual no es de la muestras sino por problemas de vibraciones durante la medición, se da una transición exotérmica de 284 °C a 336 °C, seguido de una transición endotérmica cuya temperatura máxima es en 336.2 °C, mientras en que CP21 y CP22 en 72 °C presentan una transición endotérmica por la evaporación de etanol y acetona residual del proceso de síntesis, ambas muestras presenta una transición exotérmica en 310.1 °C y 310.8 °C respectivamente.

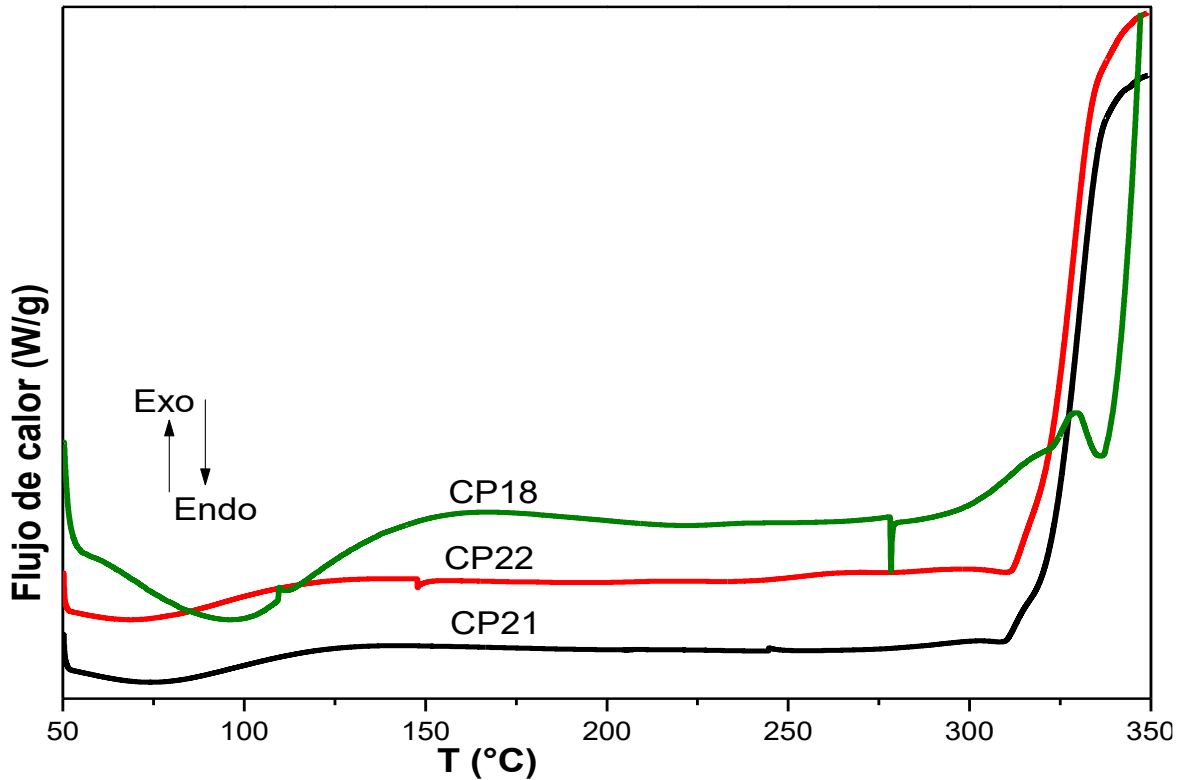


Figura 7.29.- Termograma de DSC de los composites elaborados con AG20, ASi y ASi /CAR.

Las muestras presentaron transiciones endotérmicas debidas a la pérdida de humedad a temperaturas cercanas a 100 °C, así como presentaron diversas transiciones térmicas en su mayoría hasta dos eventos exotérmicos. Algunos de los composites elaborados con ASi presentaron una transición endotérmica entre 300 °C y 320 °C, este mismo fenómeno térmico que fue observado por el grupo de trabajo de Sequeira en el 2007 ⁽¹²⁾.

En la Tabla 7.4.- Se observa las temperaturas a las que se dan las transiciones exotérmicas obtenidas por DSC.

Tabla 7.4.- Temperatura de inicio de las transiciones exotérmicas por DSC.

Composito	T (°C)	Composito	T (°C)
CP1	327	CP15	287.8 y 315
CP2	320	CP16	303.1
CP3	253.1	CP18	284
CP4	233.2 y 329.1	CP19	317
CP5	328	CP20	318
CP6	326	CP21	310.1
CP7	352.6	CP22	310.8
CP8	325	CP15	287.8 y 315

Con los resultados obtenidos por DSC podemos concluir que los compositos de AG20 poseen mayor estabilidad térmica, en su mayoría, respecto a los compositos de C20, y al disminuir el tamaño de partícula la estabilidad térmica se ve favorecida.

7.4. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de los compositos fue analizada por microscopia electrónica de barrido (SEM) con la finalidad de conocer la dispersión de las partículas inorgánicas en las fibras de celulosa. A continuación se muestran dichas micrografías. En la Figura 7.30 se observan las micrografías de CP1, en la imagen CP1a una amplificación X20,000 se puede apreciar como las esferas de NSi se encuentran depositadas sobre la celulosa y que algunas partículas se encuentran formando aglomerados sin tamaño definido. La imagen CP1b muestra un acercamiento de la imagen de CP1a donde se observan las esferas de NSi muy nítidas y de diversos tamaños, desde 202 nm hasta 57.7 nm, éstas se encuentran formando aglomerados que muestran superficie rugosa, como si hubieran sido recubiertas por polvo.

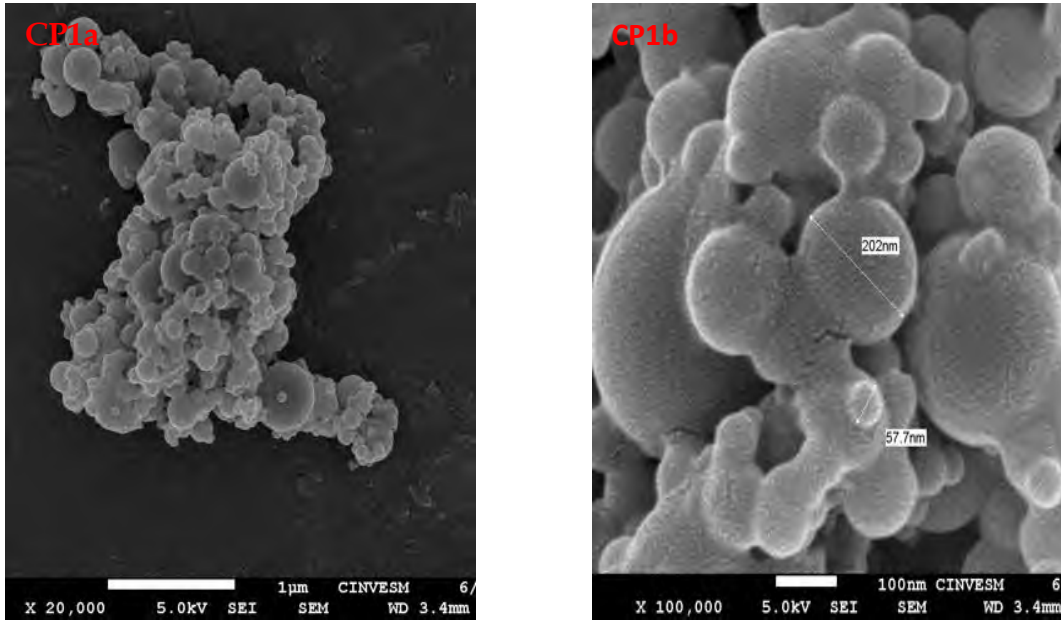


Figura 7.30.- Micrografía del compuesto CP1a X20,000 y CP1bX100,000.

En el caso de CP2 (Figura 7.31) se observan partículas de NSi depositados sobre las fibras de celulosa esto se puede apreciar en la imagen CP2a, también se observan cúmulos de las nanopartículas NSi, las nanopartículas no presentan un tamaño uniforme esta micrografía se realiza a una ampliación de X20,000; a esta muestra se le realiza una ampliación a X100,000, imagen CP2b donde observamos con más detalle una fibra de celulosa y las esferas de NSi las cuales presentan un tamaño de partícula que va desde 339 nm a 66.8 nm, las nanopartículas de NSi forman aglomerados.

En lo que respecta al compuesto CP3 (Figura 7.32), se puede observar en la imagen CP3a que las esferas de NSi se encuentran formando aglomerados y están depositadas sobre la matriz de celulosa, las esferas de NSi presentan un tamaño variado, al igual que en las muestras anteriores, la imagen CP3b es un acercamiento de CP3a donde se logran apreciar con más claridad las esferas de NSi y su tamaño de partícula.

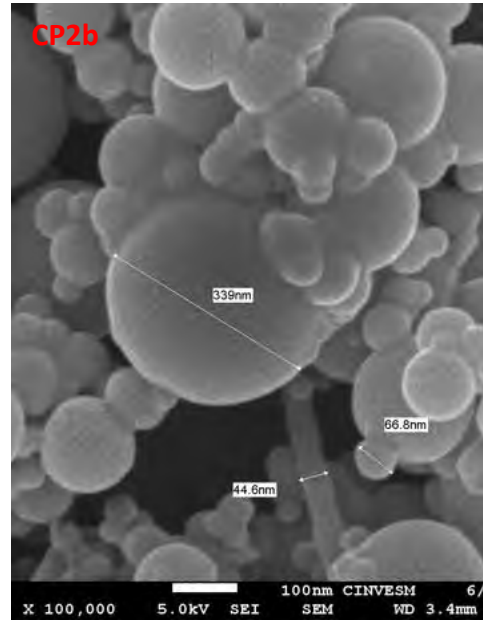
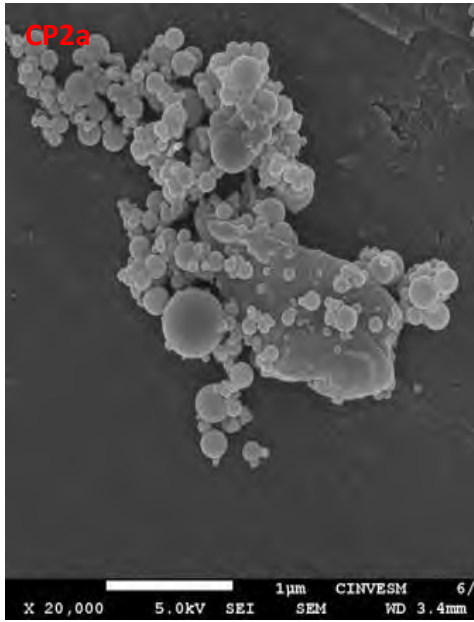


Figura 7.31.- Micrografía del compuesto CP2a X20,000 y CP2b X100,000.

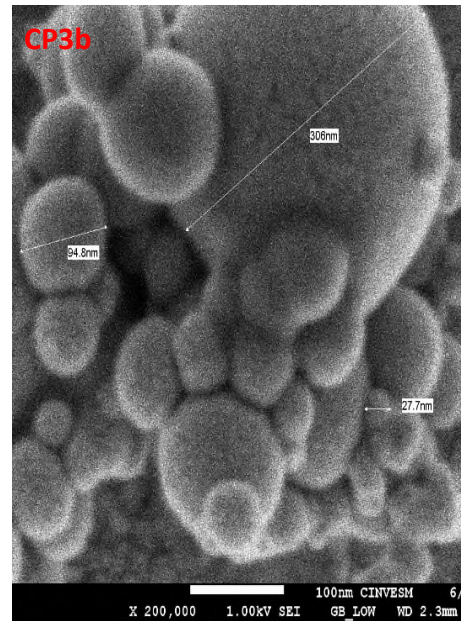
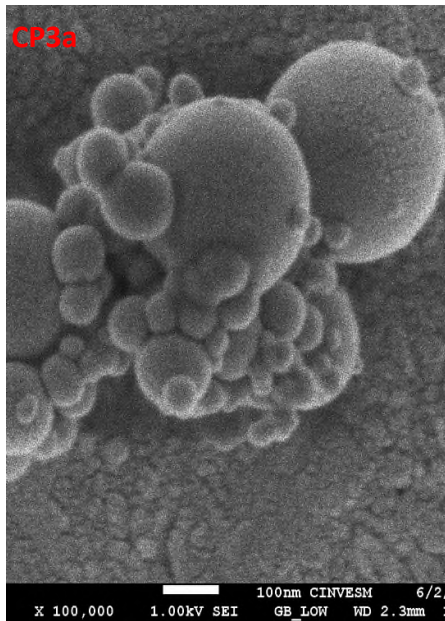


Figura 7.32.- Micrografía del compuesto CP3a X100,000 y CP3b X200,000.

Mientras que las micrografías para CP4 se realizaron a ampliificaciones de X50,000 y X100,000, CP4a y CP4b respectivamente ver Figura 7.33, para CP4a podemos ver como las esferas de NSi se encuentran depositadas en la matriz de celulosa, las partículas de NSi no presentan tamaño uniforme y se encuentran formando

aglomerados, tienen textura homogénea, en CP4b se observa la micrografía de SEM a una amplificación de X100,000, las partículas de NSi forman un aglomerado continuo, que se encuentra sobre la matriz de celulosa.

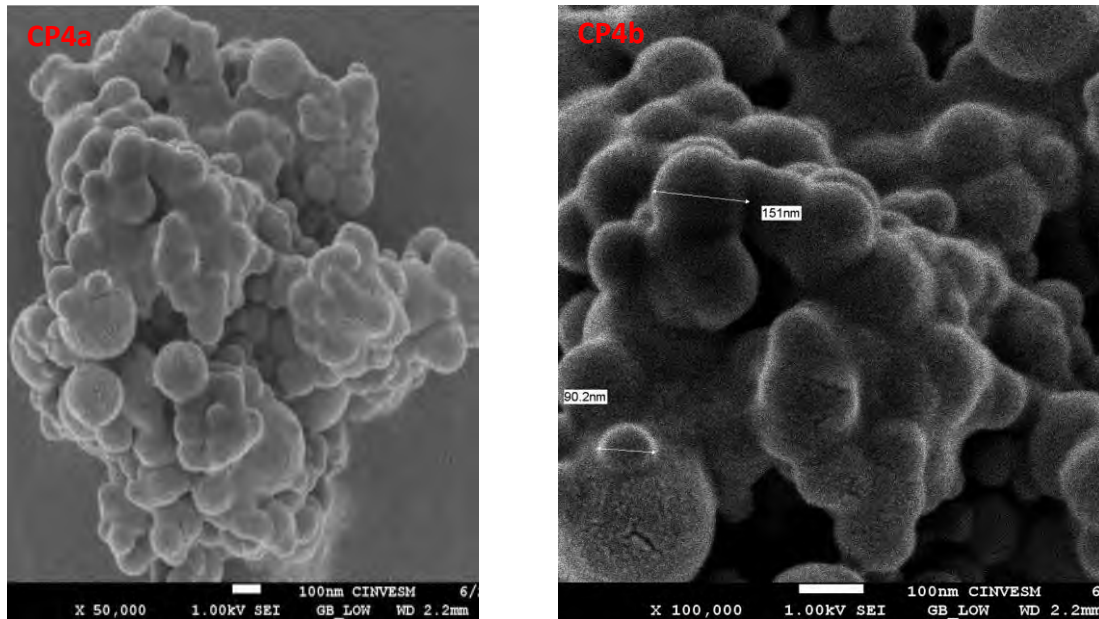


Figura 7. 33.- Micrografía del compuesto CP4a X50,000 y CP4b X100,000.

En las siguientes figuras se pueden observar las micrografías de los composites sintetizados con NSi y carbón activado como reforzante.

En el caso de CP5 (Figura 7.34); se observa en la micrografía CP5a las nanopartículas de NSi depositadas sobre la matriz de celulosa; mientras que la micrografía CP5b es un acercamiento a CP5a donde se aprecia la variación en el tamaño de partícula de NSi y que presentan pequeñas fisuras en su superficie, así como la formación de aglomerados de NSi.

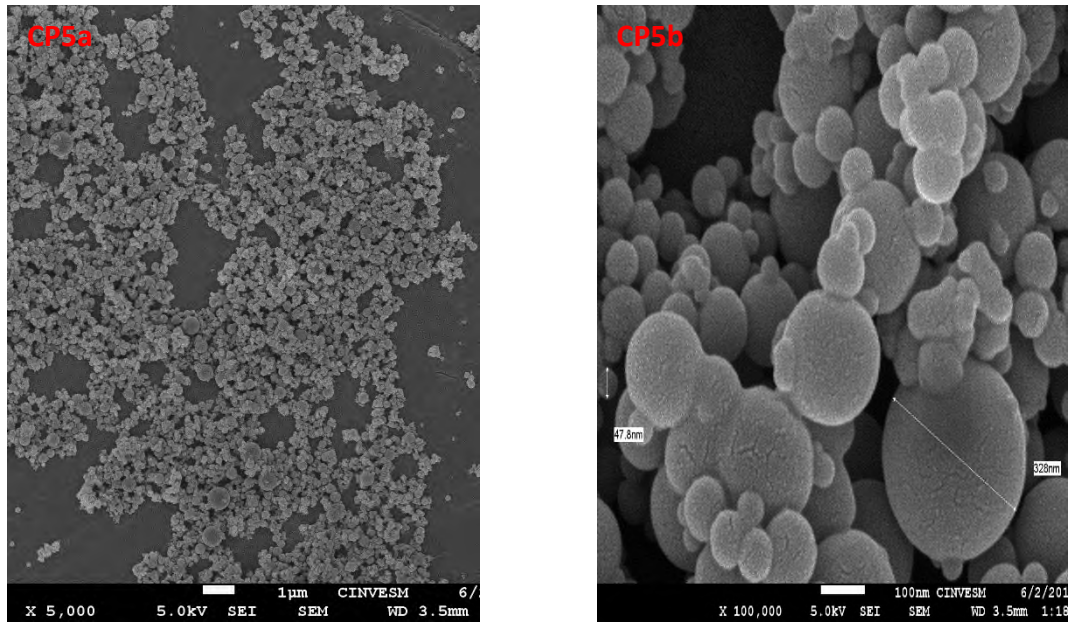


Figura 7.34.- Micrografía de CP5a X5,000 y CP5b X100,000.

Para el compuesto CP6 (Figura 7.35), también se observan que las esferas de NSi depositadas en la matriz de celulosa, y se tiene un gran aglomerado de partículas de NSi, esto en la micrografía CP6a, mientras que en la CP6b se observan las esferas de NSi las cuales presentan tamaños de partículas variados y tienen fisuras en su superficie estas esferas se encuentran depositadas sobre la matriz de celulosa, y formando aglomerados.

Mientras en CP7 (Figura 7.36), se observa en CP7a (X20,000) como las esferas de NSi se encuentran depositadas sobre la celulosa en forma de aglomerados de nano partículas de NSi, esta distribución poco uniforme; en el caso de CP7b se observa de cerca uno de los aglomerados de las esferas de NSi donde podemos apreciar que son de diferente tamaño de partícula (339-92.6 nm) con una superficie homogénea, esta micrografía fue medida a una amplificación de X100,000.

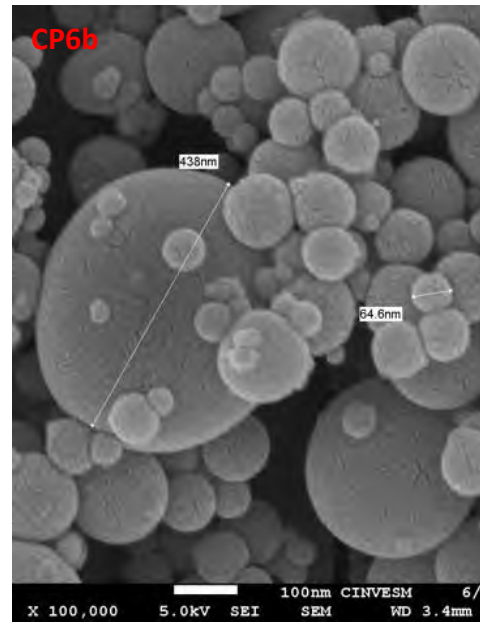
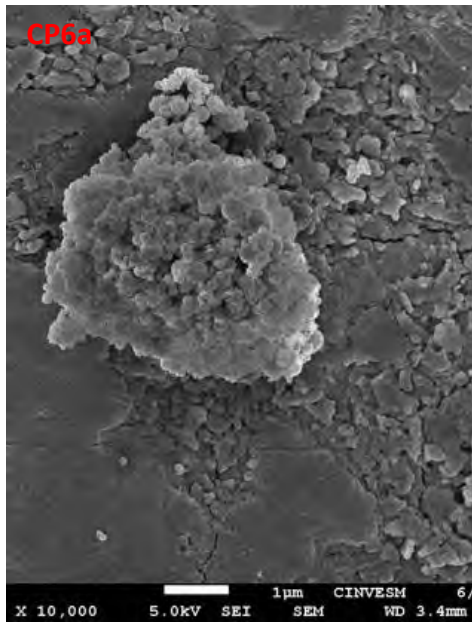


Figura 7.35.- Micrografía del compuesto CP6a X10,000 y CP6b X100,000.

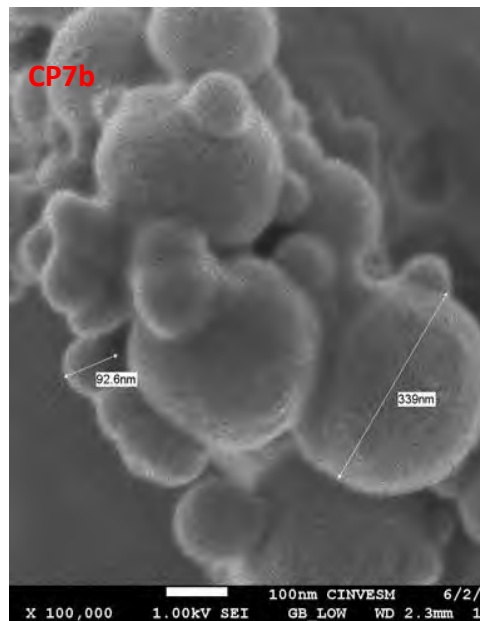
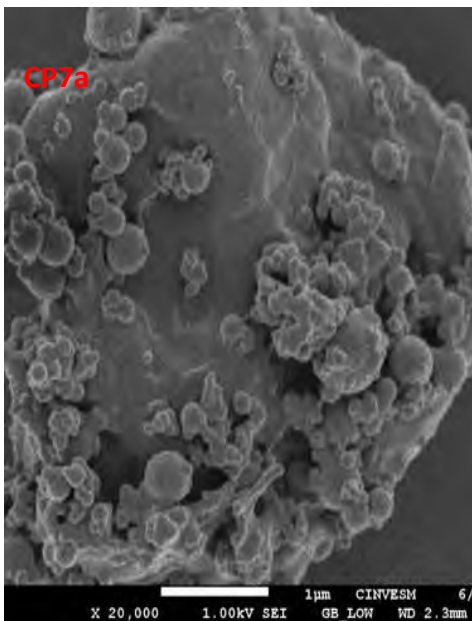


Figura 7.36.- Micrografía del compuesto CP7a X20,000 y CP7b X100,000.

La última muestra de esta serie es CP8 (Figura 7.37), en las micrografías de este compuesto podemos observar en CP8a (X20,000) las esferas de NSi formando aglomerados los cuales se encuentran depositadas sobre la superficie de la celulosa, en un acercamiento a esta muestra tenemos la micrografía CP8b realizada a una

amplificación de X100,000 donde se observan las esferas de NSi aglomeradas con tamaño de partículas que van de 321 nm a 97.8 nm.

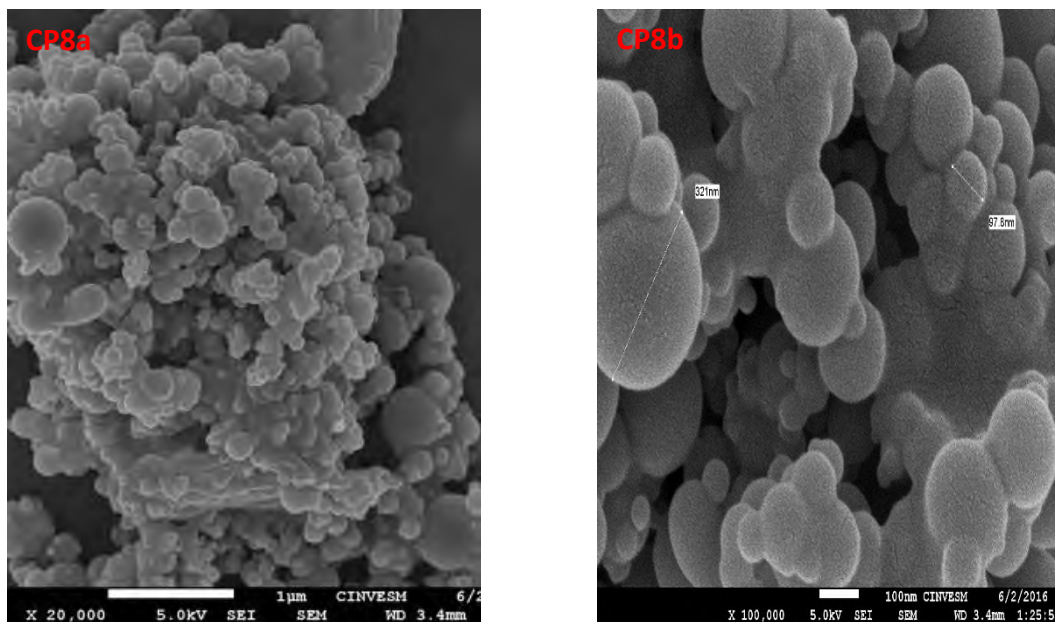


Figura 7.37.- Micrografía de CP8a X20,000 y CP8b X100,000.

La serie de muestras sintetizadas con ASi fueron analizadas por SEM, los resultados obtenidos se muestran en las siguientes micrografías. La micrografía del compuesto CP15 (Figura 7.38) se puede apreciar en CP15a, la matriz de celulosa en donde se encuentran soportadas y distribuidas las nanopartículas de ASi, las cuales se distinguen de la matriz de celulosa por su tonalidad ligeramente más clara, el tamaño de partícula de ASi es de 12 nm, estas nanopartículas se encuentran dispersadas en la matriz, mientras que en CP15b es un acercamiento de CP15a y nos permite observar la formación de aglomerados de tamaños entre 55.6 nm y 15.5 nm.

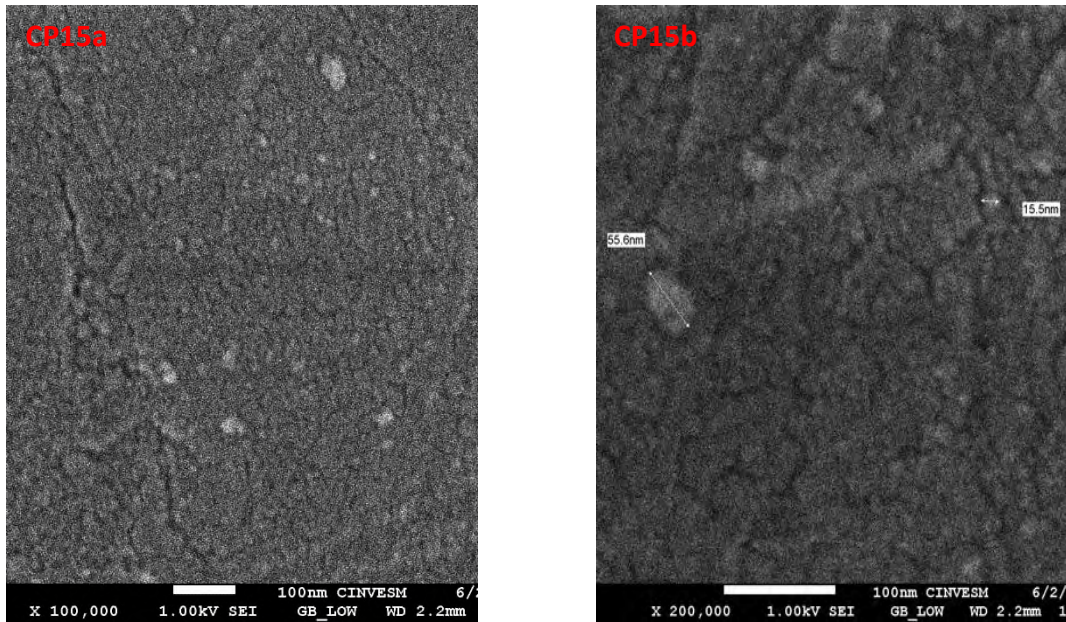


Figura 7.38.- Micrografía de CP15a X100,000 y CP15b X200,000.

Para CP16 podemos observar las micrografías (Figura 7.39), donde para CP16a (X50,000) se muestran como un cúmulo de partículas de ASi se encuentran depositadas sobre la celulosa, las partículas de ASi se encuentran aglomeradas, en la figura CP16b (X100,000) se observa más de cerca como lucen las partículas de ASi, las cuales se encuentran aglomeradas como si estuvieran fundidas, y con la superficie rugosa.

En las micrografías (Figura 7.40) se muestran los resultados del compuesto CP17; donde CP17a se observó a X100,000 en esta micrografía podemos observar un cúmulo de partículas de ASi, al igual que una esfera de ASi, las cuales se encuentran depositadas sobre la matriz de celulosa, mientras CP17b se realizó a X200,000 se observa un aglomerado de partículas de ASi las cuales no presentan un tamaño uniforme va desde 77.8 nm hasta 43.8 nm, estas partículas tienden a tener una textura rugosa.

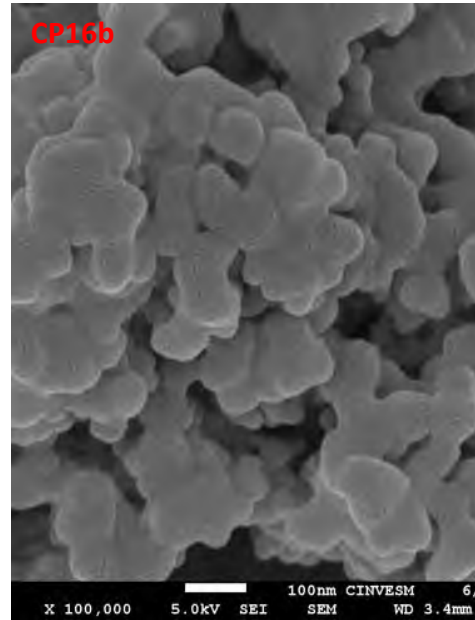
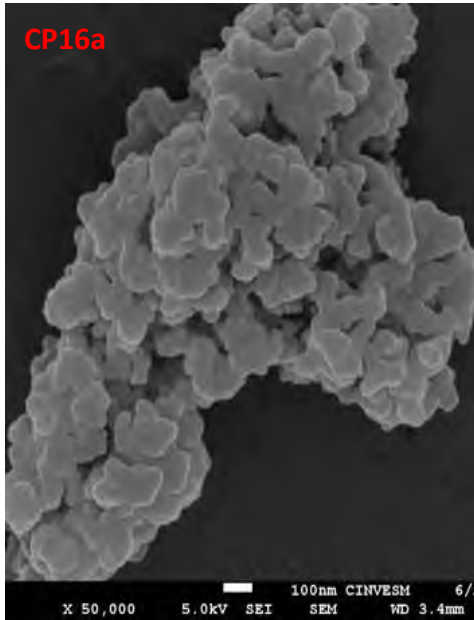


Figura 7.39.- Micrografía de CP16a X50,000 y CP16b X100,000.

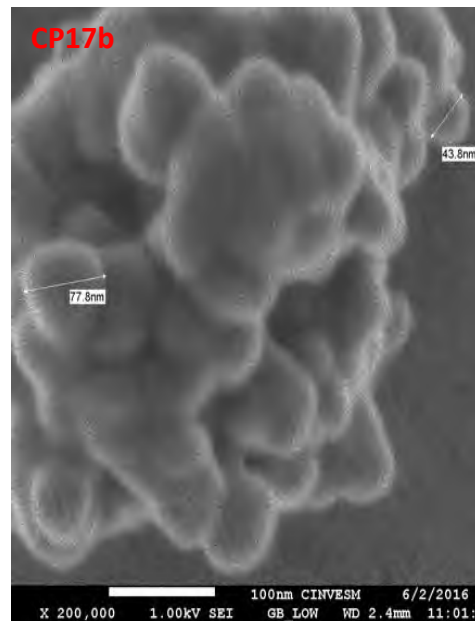
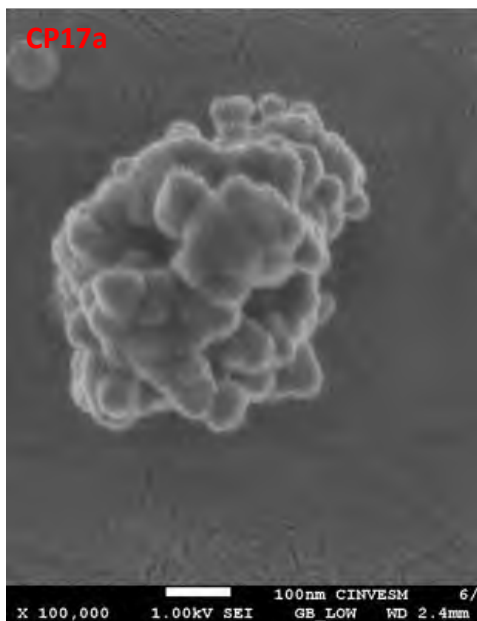


Figura 7.40.- Micrografía de CP17a X100,000 y CP17b X200,000.

Para CP18 (Figura 7.41), en los resultados de SEM se observa que CP18a (X50,000) un gran aglomerado de ASi junto con esferas de ASi distribuidas sobre la matriz de celulosa; mientras que CP18b fue analizada a una amplificación e X200,000 donde se

observan los aglomerados de ASi, los cuales presentan una forma irregular con textura rugosa este aglomerado se localiza depositado sobre la matriz de celulosa.

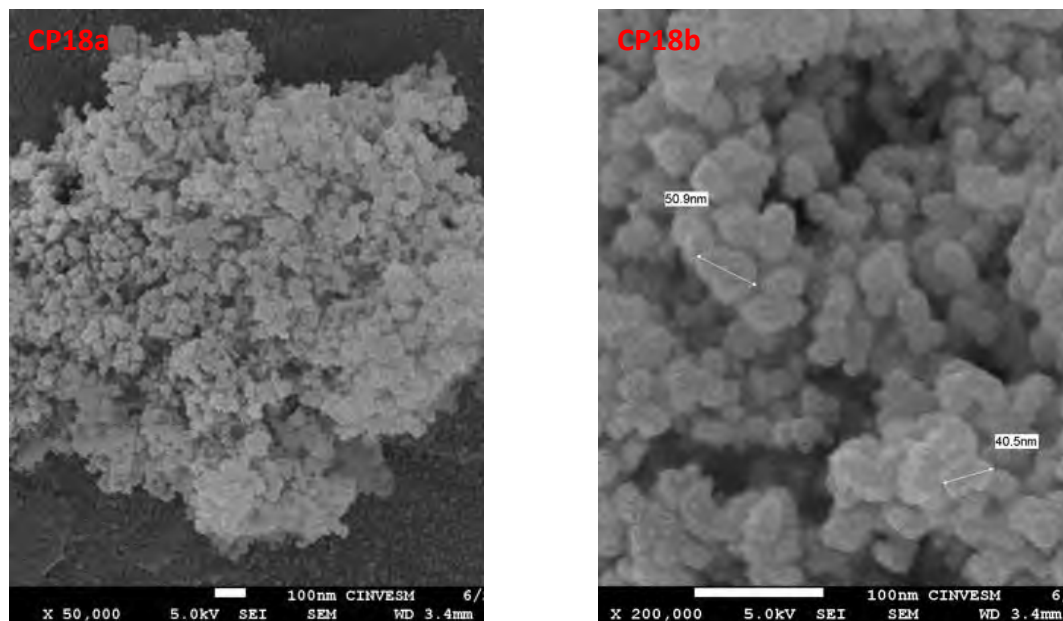


Figura 7.41.- Micrografía de CP18a X50,000 y CP18b X200,000.

Los composites elaborados con ASi como reforzante, se muestran a continuación. Observándose para CP20 (Figura 7.42), la deposición de partículas de ASi, las cuales forman algunos aglomerados sobre la matriz C20; los aglomerados de ASi presentan forma irregular y textura rugosa esto en la imagen CP20a (X100,000) y en el caso de CP20b es un acercamiento a mayor amplificación de la muestra donde se puede observar que las nanopartículas presentan tamaños y morfologías no definidas, el tamaño de partícula va desde 55.9 nm hasta 24.8 nm y su morfología irregular.

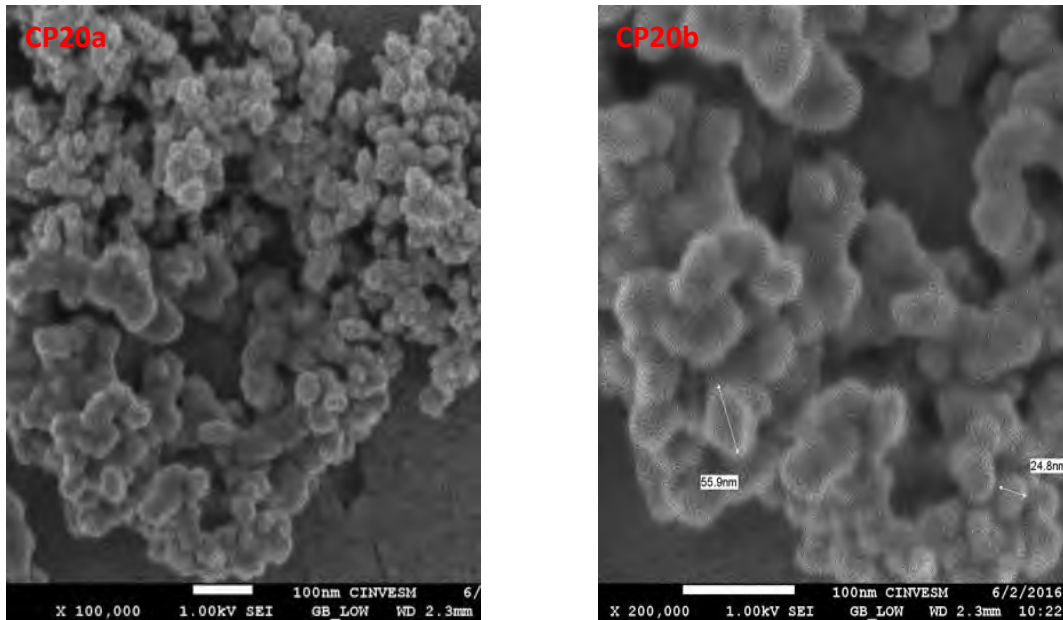


Figura 7.42.- Micrografía de CP20a X100,000 y CP20b X200,000.

En CP21 (Figura 7. 43), podemos observar en CP21a (X100,000) como se encuentran dispersas las partículas de ASi sobre la matriz de celulosa dándole a esta una apariencia rugosa; en el caso de CP21b (X200,000) es un acercamiento de la muestra y se observan las partículas de ASi sobre la matriz de celulosa estas partículas tienen morfología irregular y se encuentran formando aglomerados que van de 64.3 nm hasta 19.5 nm.

Mientras que CP22 (Figura 7.44) se observa en CP22a (X100,000) como se encuentra dispersadas las partículas de ASi sobre la matriz de celulosa y que presentan una morfología homogénea con textura rugosa, en la misma muestra pero a mayor amplificación CP22b, se logra apreciar más las partículas de ASi que se encuentran formando aglomerados de morfología irregular, estas partículas de ASi se encuentran depositadas sobre la matriz celulósica y esta micrografía se realizó a una amplificación de X200,000.

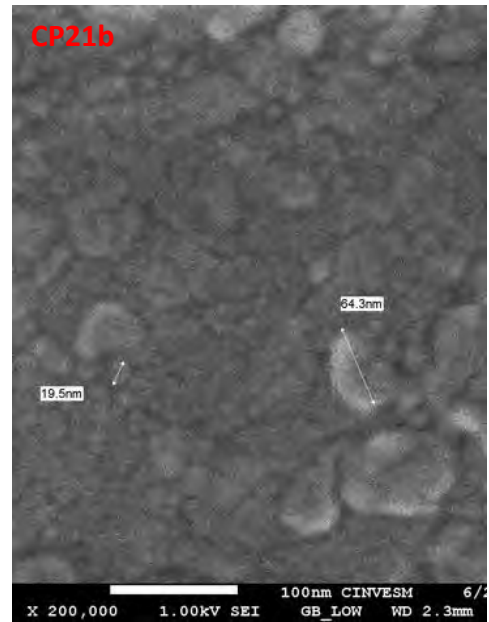
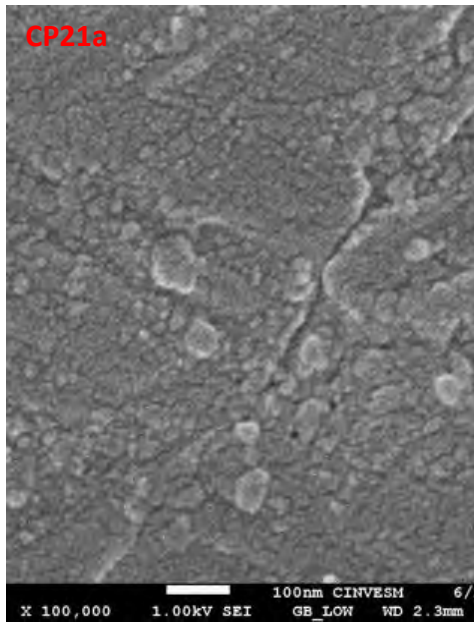


Figura 7.43.- Micrografía de CP21a X100,000 y CP21b X200,000.

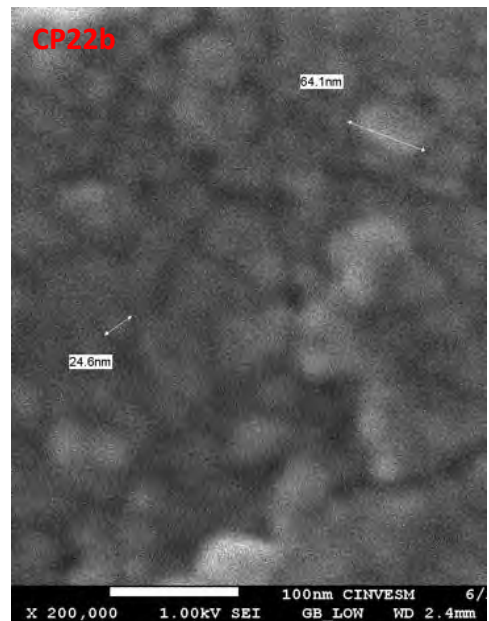
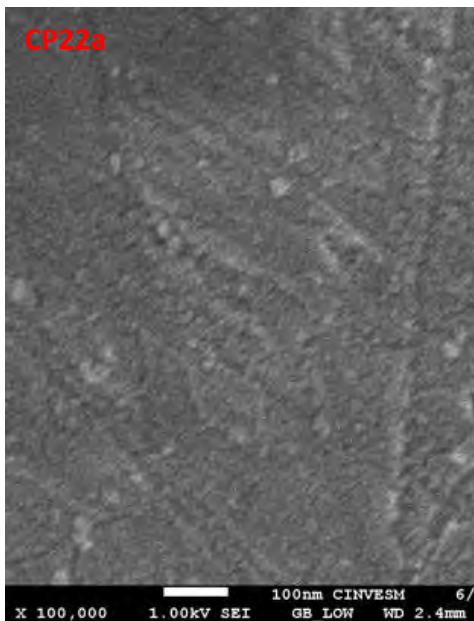


Figura 7.44.- Micrografía de CP22a X100,000 y CP22b X200,000.

De acuerdo a lo observado en las micrografías de SEM podemos concluir que las partículas de silica se encuentran depositadas sobre la superficie de la celulosa, interaccionando de manera superficial, se observan la formación de aglomerados de las partículas de SiO_2 . Goncalves y su grupo de trabajo en 2008 ⁽¹³⁾, observaron que

el SiO₂ se deposita superficial en la matriz de igual modo que el grupo de trabajo de Pinto en el 2008 ⁽¹⁴⁾.

Se puede concluir que al disminuir el tamaño de partícula se mejora la dispersión y distribución de SiO₂ en la matriz. Siendo ASi la que presento mejor dispersión en la matriz celulósica en las muestras CP15, CP21 y CP22.

Conjuntando los resultados obtenidos de todas estas técnicas de caracterización, su análisis y discusión nos permite decir que al realizar el intercambio de disolvente con etanol al gel de celulosa permite que se desplacen las moléculas de agua de la red del gel y mantener así la estructura del gel y su porosidad favoreciendo la deposición de los reforzantes en la matriz.

Conforme aumenta la concentración de SiO₂ soportado por la matriz celulósica la banda característica del grupo hidróxilo (OH) disminuye su intensidad debido a la interacción de estos grupos de la celulosa con la silica, se observa también la aparición de bandas vibracionales características de enlaces de Si (Si-O, Si-O-Si, Si-C). Este resultado es congruente con los resultados obtenidos en DRX pues disminuye la intensidad del perfil de difracción a 22 grados asociado a la región cristalina del biopolímero, por tanto aumenta la intensidad de la región amorfa al aumentar la concentración de SiO₂. Podemos decir entonces que la interacción entre las partículas inorgánicas y la celulosa alteran el orden de corto alcance de las cadenas poliméricas abatiendo su cristalinidad.

Los resultados de estas técnicas se corroboran con los obtenidos por medio del análisis térmico ya que las partículas inorgánicas le otorgan estabilidad térmica a los compositos aumentando la temperatura de descomposición y degradación del material, a 250 °C y 300 °C aproximadamente para NSi y ASi, respectivamente. Dicha estabilidad térmica se ve favorecida al disminuir el tamaño de partícula de

SiO₂, y de acuerdo a las micrografías de SEM se concluye que estas partículas se encuentran depositadas sobre la superficie de la celulosa tal como se espera encontrar en un material compuesto. Al disminuir el tamaño de partícula de SiO₂ se da una mejor dispersión y distribución de las partículas de SiO₂ sobre la matriz cuando se utilizó el baño de ultrasonido y el método de intercambio de disolvente empleando dos disolventes.

De los compositos sintetizados con carbón activado se observó en FTIR y DRX que estas partículas inorgánicas están interaccionando con la celulosa pues no se aprecian los picos del carbón activado en DRX pero si se observa aumento de la intensidad de la banda de carbonilos en FTIR, indicando que el CAR está presente en el composito en interacción con las cadenas de la celulosa. Este mismo comportamiento se aprecia en los compositos de NSi debido a que estas partículas inorgánicas han sido funcionalizadas aunque no se sabe con qué compuesto fue funcionalizada por el proveedor.

De acuerdo a los resultados obtenidos se espera que los compositos realizados en este proyecto presenten mejores propiedades mecánicas que la celulosa nativa.

7.5. Referencias

1. Marechal Y., Chanzy H., The hydrogen bond network in Ibeta cellulose as observed by infrared spectrometry, *Journal of Molecular Structure*, 2000, 523, 183-196.
2. Akerholm M., Hinterstoisser B., Salmen L., Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 2004, 339, 569-578.
3. Mohamad Haafiz M. K., Eichhorn S. J., Hassana A., Jawaid M., Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93, 628- 634.

4. Proniewicz L. M., Paluszkiewicz C., Weselucha-Birczynska A., Majcherczyk H., Baranski A., Konieczna A., FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose, *Journal of Molecular Structure*, 2001, 596, 1, 163-169.
5. Guzun A. S., Stroescu M., Jinga S. I., Voicu G., Grumezescu A. M., Holban A. M., Plackett-Burman. Experimental design for bacterial cellulose-silica composites synthesis, *Materials Science and Engineering C*, 2014, 42, 280-288.
6. Ahmed A., Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 2012, 112, 10-16.
7. Klapiszewski L, Nowacka M, Milczarek G, Jesionowski T, Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94, 345-355.
8. Barud H. S, Assuncao R. M. N., Martines M. A. U., Dexpert-Ghys J., Marques R. F. C., Messaddeq Y, Ribeiro S. J. L., Bacterial cellulose-silica organic- inorganic hybrids, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2008, 46, 363-367.
9. French A. D., Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs, *Cellulose*, 2014, 21, 885-896.
10. Raabe J., de Souza Fonseca A., Bufalino L., Ribeiro C., Martins M.A., Marconcini J. M., Denzin G.H., Evaluation of reaction factors for deposition of silica (SiO₂) nanoparticles on cellulose fibers, *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114 424-431.
11. Song H. Z., Luo Z. Q., Wang C. Z., Hao X. F., Gao J. G., Preparation and characterization of bionanocomposite fiber based on cellulose and nano-SiO₂ using ionic liquid, *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98, 161- 167.
12. Sequeira S., Evtuguin D. V., Portugal I., Esculcas A. P., Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process, *Materials Science and Engineering*, 2007, 27, 172-179.

13. Goncalves G., Marques P. A. A. P., Trindade T., Neto C. P., Gandini A., Surperhydrophobic cellulose nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324, 42–46.
14. Pinto R. J. B., Marques P. A. A. P., Barros-Timmons A. M., Trindade T., Neto C. P., Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by *in situ* synthesis and via polyelectrolytes assembly, *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 1088–1093.

8. CONCLUSIONES

Se obtuvieron composites híbridos de celulosa modificada por método de intercambio de disolvente reforzada con partículas inorgánicas de silica y carbón activado. Los siguientes resultados se registraron:

Al modificar las fibras de celulosa por el método de intercambio de disolvente la interacción entre la matriz y los reforzantes es facilitada.

El efecto de la cavitación permitió mejorar la dispersión de los reforzantes sobre la matriz celulósica.

Cuando se disminuye el tamaño de partícula del SiO_2 , la dispersión y distribución de dichas partículas en la matriz es favorecida.

Los composites de ASi presentaron mejor dispersión en la matriz, mayor estabilidad térmica y decremento de las regiones cristalinas respecto a los composites de NSi. El CP21 presentó mejor estabilidad térmica y dispersión de los reforzantes en la matriz.

Se ha corroborado la hipótesis puesto que los composites de matriz AG20 son los que presentan mejor interacción con los reforzantes.

La relevancia de este proyecto es aportar al conocimiento básico de la preparación de composites híbridos derivados de matriz celulósica ya que este polímero renovable representa una gran alternativa al uso de materiales que generan contaminación ambiental como el cemento o los derivados del petróleo.

9. PERSPECTIVAS

1. Realizar la comparación entre los compositos obtenidos en este proyecto con los compositos elaborados a partir de celulosa residual y ceniza de bagazo de caña de azúcar.
2. Realizar la evaluación de las propiedades mecánicas del mejor composito obtenido.
3. Se desea explorar la capacidad de este composito como andamiaje de regeneración de tejido de hueso esponjoso.