

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS A
PARTIR DE CELULOSA DE *Eucalyptus saligna* Y DE HOJAS
DE MAÍZ.

Tesis presentada por

ROSA MARÍA GARCÍA MARTÍNEZ

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la
Madera

como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

y

Tecnología de la Madera

ASESOR:

DRA. NELLY FLORES RAMIREZ

COASESORES:

DR. HÉCTOR EDUARDO MARTÍNEZ FLORES

DR. JOSE GUADALUPE RUTIAGA QUIÑONES

Morelia, Mich., Agosto de 2009

Resumen

Mediante el proceso de emulsión inversa y ultrasonificación térmica en la presente investigación se obtuvieron dos tipos de nanopartículas de celulosa; la cual fue extraída por el método de Kraft de dos diferentes fuentes naturales: a) madera del eucalipto y b) hojas de maíz de la variedad Tlalqueño. A las celulosas extraídas se les determinó el contenido de humedad, el porcentaje de rendimiento, y el número kappa. También fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Adicional a estas técnicas de caracterización, las nanopartículas fueron caracterizadas a través de su Distribución de Tamaño y Color.

El contenido de humedad, y el número kappa de la celulosa del eucalipto y del maíz, fueron semejantes a los resultados obtenidos por otras especies maderables. Por otro lado existe un rendimiento mayor de celulosa respecto a otras especies, ya que se obtuvo un porcentaje de rendimiento de 40.7 y 32.26 para la celulosa del eucalipto y el maíz respectivamente. Así mismo, por SEM se observó una morfología superficial lisa y con fibras largas para el eucalipto; en contraste se observó una superficie rugosa y con fibras cortas para la hoja de maíz. El análisis de FTIR permitió elucidar que ambas celulosas están constituidas por celulosa II y amorfa principalmente, presentando la celulosa de eucalipto más cristalinidad que la celulosa de hoja de maíz. Posteriormente, a través de la ultrasonificación térmica se obtuvo un rendimiento superior al obtenido por emulsión inversa en la formación de nanopartículas de celulosa de eucalipto y maíz. Por SEM y por el análisis de Distribución de Tamaño de Partícula se determinó que por emulsión inversa se obtenían partículas de menor tamaño respecto al método de la ultrasonificación. Obteniéndose partículas de forma esférica con un tamaño promedio de 38.6 nm para la celulosa de eucalipto y de 112 nm para hoja de maíz.

Lo anterior habilita el empleo de nanopartículas, procedentes de la celulosa de la madera de eucalipto y hojas de maíz de la variedad Tlalqueño, para la absorción de contaminantes o colorantes, ya que las mismas fueron obtenidas con una gran área superficial.

Agradecimientos

Contenido

Resumen	i
Contenido	v
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xv
Introducción	1
1.1 Objetivo General	2
1.1.1 Objetivos particulares	3
1.2 Justificación	3
1.3 Hipótesis	4
CAPITULO 1 ASPECTOS GENERALES DE LOS POLÍMEROS	5
1.1 Polimerización y estructura	5
1.2 Clasificación de los polímeros	6
1.3 Propiedades físicas de los polímeros	6
CAPITULO 2 CELULOSA	9
2.1 Estructura molecular	9
2.2 Arreglo submicroscópico	10

2.3	Solubilidad de la celulosa	10
2.4	Caracterización química de la celulosa	11
2.5	Usos y aplicaciones	11
CAPITULO 3 FUENTES NATURALES DE CELULOSA.....		13
3.1	Eucalipto	13
3.1.1	Morfología	14
3.1.2	Composición química.....	14
3.1.3	Usos y aplicaciones.....	14
3.2	Maíz.....	15
3.2.1	Morfología	16
3.2.2	Composición química.....	16
3.2.3	Usos y aplicaciones.....	16
CAPITULO 4 NANOPARTÍCULAS, USO E IMPORTANCIA.....		19
4.1	Definición	19
4.2	Impacto de la Nanotecnología	20
4.3	Los polímeros en la Nanotecnología	20
4.4	Uso de la celulosa en la Nanotecnología	21
CAPITULO 5 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS		23
5.1	Emulsión	23
5.2	Método de Emulsión inversa	24
5.3	Método de Ultrasonificación Térmica	25

CAPITULO 6	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS	27
6.1	Microscopía Óptica.....	27
6.1.1	Fundamento	27
6.1.2	Aplicación en el objeto de estudio	28
6.2	Microscopía Electrónica de Barrido	28
6.2.1	Fundamento	29
6.2.2	Aplicación en el objeto de estudio	29
6.3	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	29
6.3.1	Regiones del espectro infrarrojo	30
6.3.2	Cambios dipolares durante las vibraciones y las rotaciones.....	30
6.3.3	Tipos de alteración de los enlaces	31
6.3.4	Aplicación en el objeto de estudio	32
6.4	Método de Rayos X	32
6.4.1	Fundamento	32
6.4.2	Emisión de Rayos X	33
6.4.3	Difracción de Rayos X.....	33
6.4.4	Ley de Bragg.....	34
6.4.5	Aplicación en el objeto de estudio	35
6.5	Análisis Térmicos	35
6.5.1	Análisis Térmico Gravimétrico	36
6.5.2	Aplicación en el objeto de estudio	36
6.5.3	Calorimetría Diferencial de Barrido	36
6.5.4	Aplicación en el objeto de estudio	37

6.6	Dispersión de luz de pequeñas partículas	37
6.6.1	Aplicación en el objeto de estudio	37
CAPITULO 7	METODOLOGÍA	39
7.1	Sitio experimental selección de la materia prima	39
7.2	Extracción de la celulosa	39
7.2.1	Pulpeo kraft	40
7.2.2	Proceso de blanqueo	41
7.3	Caracterización de las celulosas	42
7.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	42
7.3.2	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	42
7.3.3	Difracción por Rayos X (DRX)	43
7.3.4	Análisis Térmico Gravimétrico (TGA).....	43
7.3.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	43
7.4	Mezcla de celulosas y caracterización de la película	43
7.5	Síntesis de nanopartículas.....	43
7.6	Caracterización de las nanopartículas	45
7.6.1	Determinación de color	45
7.6.2	Determinación de morfología inicial por Microscopía Óptica	45
7.6.3	Determinación de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido..	45
7.6.4	Determinación de distribución de tamaño de partícula	46
7.6.5	Determinación estructural por Espectroscopía por Transformada de Fourier.....	46
7.7	Diseño Experimental	46

CAPITULO 8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
8.1	Materia prima	47
8.2	Extracción de la celulosa	47
8.2.1	Análisis de la pulpa kraft.....	47
8.2.2	Proceso de blanqueo	49
8.3	Caracterización de las celulosas	50
8.3.1	Caracterización morfológica por SEM	50
8.3.2	Caracterización estructural por FTIR	52
8.3.3	Análisis por Difracción de Rayos X	56
8.3.4	Análisis Térmico Gravimétrico	57
8.3.5	Comportamiento térmico por DSC	58
8.4	Mezcla de celulosas	59
8.5	Síntesis de nanopartículas.....	61
8.6	Caracterización de las nanopartículas	61
8.6.1	Análisis previo de las partículas por Microscopía Óptica.....	62
8.6.2	Determinación de color	63
8.6.3	Microscopía Electrónica de Barrido	64
8.6.4	Distribución de tamaño de partícula	69
8.6.5	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	71
8.6.6	Análisis estadístico	74
CAPITULO 9	CONCLUSIONES	85
9.1	Obtención de celulosa de eucalipto y hojas de maíz	85
9.2	Obtención de nanopartículas de celulosa por emulsión inversa y ultrasonicación térmica	86

9.3	Diseño experimental y análisis estadístico	86
9.4	Recomendaciones	87
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		89

Lista de figuras

2.1	Estructura química de la celulosa.	9
5.2	Esquema gráfico de las frecuencias del sonido.	25
6.3	Región del Espectro	30
6.4	Difracción de Rayos X	34
7.5	Fuentes de celulosa (a) astillas de eucalipto (b) hojas de maíz.	39
7.6	Secuencia que muestra la digestión kraft.	41
7.7	Esquema que ilustra las etapas del blanqueo.	42
7.8	Proceso de emulsión inversa.	44
7.9	Proceso de ultrasonicación térmica.	45
8.10	Materia prima después de haber finalizado la digestión, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.	49
8.11	Pulpas Kraft previas al proceso de blanqueo, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.	49
8.12	Celulosas después del proceso de blanqueo, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.	50
8.13	SEM de fibras de celulosa de eucalipto.	51
8.14	SEM de fibras de celulosa de hoja de maíz.	51
8.15	SEM celulosa de eucalipto pretratada con HCl 70 %.	52
8.16	SEM de celulosa de hoja de maíz pretratada con HCl 70 %.	52

8.17	Espectroscopia por FTIR de las celulosas, comparadas con celulosa de marca comercial.	53
8.18	Figura a. Ampliación del FTIR de las celulosas.	55
8.19	Figura b. FTIR, zona aumentada.	56
8.20	Difractograma de la celulosa de eucalipto y hoja de maíz.	57
8.21	Calorimetría Diferencial de Barrido de las celulosas de eucalipto y de hoja de maíz.	59
8.22	SEM de la película de celulosa a 500X.	60
8.23	SEM de la película de celulosa a 1000X.	60
8.24	Nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.	61
8.25	Microscopía óptica 10X: (a) partículas de celulosa de eucalipto, (b) Ampliación del recuadro en a.	62
8.26	Microscopía óptica 100X: (a) partículas de celulosa de eucalipto, (b) ampliación del recuadro en a.	63
8.27	Microscopía óptica a 100X de nanopartículas de celulosa de hoja de maíz.	63
8.28	SEM de nanopartículas de celulosa de eucalipto obtenidas por emulsión inversa.	65
8.29	SEM de partículas de celulosa de hoja de maíz obtenidas por emulsión inversa.	66
8.30	SEM de nanopartículas de celulosa de eucalipto obtenidas por ultrasonicación.	67
8.31	SEM de partículas de celulosa de hoja de maíz obtenidas por ultrasonicación.	68

8.32	Distribución de tamaño por volumen de nanopartículas obtenidas por emulsión inversa, en (a) eucalipto, (b) hoja de maíz.	69
8.33	Distribución de tamaño por volumen de nanopartículas obtenidas por ultrasonicación, en (a) eucalipto, (b) hoja de maíz.	70
8.34	FTIR de nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.	72
8.35	FTIR de nanopartículas obtenidas por ultrasonicación térmica.	73
8.36	Análisis de varianza para rendimiento.	74
8.37	Gráfico de medias para el rendimiento con respecto al tipo de proceso.....	75
8.38	Gráfico de medias para el rendimiento con respecto al tipo de celulosa.	75
8.39	Efecto sobre el rendimiento de la interacción proceso-celulosa.....	76
8.40	Prueba de rangos múltiples para el rendimiento por proceso.....	76
8.41	Prueba de rangos múltiples para el rendimiento por celulosa.	77
8.42	Análisis de varianza para color.	77
8.43	Gráfico de medias para el color con respecto al tipo de proceso.	78
8.44	Gráfico de medias para el color con respecto al tipo de celulosa.....	78
8.45	Efecto sobre el color de la interacción proceso-celulosa.	79
8.46	Prueba de rangos múltiples para color por proceso.	79
8.47	Prueba de rango múltiples para color por celulosa.....	80
8.48	Análisis de varianza para tamaño de partícula.	80
8.49	Gráfico de medias para el tamaño de partícula con respecto del proceso.	81

8.50	Gráfico de medias para el tamaño de partícula respecto a la celulosa.	81
8.51	Efecto sobre el tamaño de partícula de la interacción proceso-celulosa.	82
8.52	Prueba de rangos múltiples para el tamaño de partícula por proceso.	82
8.53	Prueba de rangos múltiples para tamaño de partícula por celulosa.	83

Lista de tablas

8.1	Resultados del análisis de humedad en la materia prima	47
8.2	Resultados de los análisis a las pulpas de Kraft.	48
8.3	Frecuencias características del espectro de infrarrojo de polisacáridos cristalinos según Marchessault R. H. y O'Connor R. T.	54
8.4	Transiciones térmicas de las celulosas	58
8.5	Temperaturas de degradación de las celulosas.	58
8.6	Determinación del porcentaje de rendimiento.	61
8.7	Medición del grado de luminosidad en las nanopartículas	64
8.8	Diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.	70
8.9	Diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas por ultrasonicación térmica.	71

Introducción

Los polímeros naturales han tenido gran importancia a lo largo de la historia, destacándose el uso del algodón, lino, lana y especialmente la celulosa. La celulosa se encuentra formando parte de la madera, la cual constituye el tronco de los árboles y plantas y se puede encontrar en un porcentaje del 40-50 % dependiendo de la especie [Hon y Shiraishi, 2001]. La celulosa es un polisacárido lineal conformado por unidades de glucosa, es una fibra vegetal cuya longitud y espesor varía según el tipo de árbol o planta. Las fibras de algodón, por ejemplo, tienen una longitud de 20-25 mm, las de pino 2-3 mm y las de eucalipto 0.6-0.8 mm. Este polímero es la materia esencial para la fabricación de papel; con una producción cercana a los 208 millones de toneladas a nivel mundial durante el 2002.

El principal abastecedor de la celulosa de fibra corta es la madera de eucalipto. Los eucaliptos fueron introducidos en diversas partes del mundo en la segunda mitad del siglo XIX, su interés se centraba como planta ornamental, paravientos o para sanar zonas pantanosas [Bustamante y De los Santos, 1983]. El eucalipto es una especie de variedad muy amplia que se le ha dado uso en innumerables productos gracias al tamaño de su fibra corta, en donde radica su valor industrial, por lo que es usada para la fabricación de papeles blancos de alta calidad y producción de papeles tissue y estucados. Estos mismos atributos hacen que la celulosa de eucalipto se incorpore a la producción de productos de consumo masivo de uso cotidiano como el celuloide y seda artificial, entre otros [Bootle, 1983]. El eucalipto es uno de los géneros botánicos exóticos más conocidos y cultivados a nivel mundial. Su variedad es muy amplia y se le ha dado uso en innumerables productos designándosele como una especie de alta rentabilidad. La presencia de sus aceites aromáticos provenientes de sus hojas lo hacen ser una especie importante y de gran valor en la fitoterapia y en la industria química y farmacéutica. Sin embargo, en muchas regiones del mundo utilizan a la madera de esta especie como fuente principal para la producción de carbón vegetal [FAO, 1982].

Entre las múltiples vías que hoy se están investigando para resolver el problema de la escasez creciente de materias primas celulósicas, es la introducción de especies de crecimiento rápido y breves ciclos de corta, el que a medio plazo, ofrece más claras perspectivas de éxito, sin embargo de acuerdo a la importancia nacional en el consumo para abastecimiento de la celulosa, es de gran prioridad el caracterizar y estudiar para esta finalidad,

otros elementos lignocelulósicos que puedan ser susceptibles en el aprovechamiento como fuentes alternas de celulosa [Biswas et al., 2006].

Una de estas fuentes importantes y con una gran viabilidad de uso es la parte fibrosa de la planta del maíz. El maíz es una planta que se adapta ampliamente a diversas condiciones ecológicas y edáficas, por eso se le cultiva en todo el mundo. Del cultivo del maíz sólo se utiliza el 50 % en forma de grano, no obstante se produce una gran cantidad de biomasa residual que acumulando los tallos y hojas del maíz se puede alcanzar hasta 250 millones de toneladas por año, lo que constituye una tercera parte del total de desechos sólidos producidos y que alrededor del 70 % de éstos desperdicios corresponden a celulosa y hemicelulosa [Guillén, 2005]. Dadas sus características potenciales como planta de tipo anual y fuente renovable se le permite visualizar como un proveedor alternativo de celulosa.

Actualmente, en la Nanotecnología, la celulosa se ha usado por sus características de absorción, ligereza y degradabilidad. El control a nivel nanométrico de la síntesis de biomateriales ha supuesto uno de los objetivos de la ciencia en las últimas décadas, gracias al avance en técnicas de caracterización y visualización que permiten dicho control [Weiss et al., 2006]. Así mismo, el interés que despiertan los materiales nanoestructurados es muy elevado, y uno de los más grandes logros ha sido la construcción de moléculas que no existen en la naturaleza y con la característica de poseer una estructura con propiedades físicas y químicas extraordinarias con un elevado potencial de aplicación en diversas áreas como en la industria farmacéutica, automotora, aeroespacial, construcción, alimentos, entre otros [Gacitua et al., 2005].

Por todo lo anterior la celulosa como un nanomaterial, representa la generación de materiales de alto potencial tecnológico y científico. Hasta el momento se han generado nanopartículas de celulosa a partir de maderas y por procesos convencionales mecánicos e hidrólisis química.

Por lo cual en este trabajo se presenta la obtención de nanopartículas de celulosa a partir de *Eucalyptus saligna* y hojas de maíz por dos métodos, emulsión inversa y ultrasonificación térmica.

1.1 Objetivo General

Obtener nanopartículas de celulosa a partir de madera de *Eucalyptus saligna* y de hojas de maíz a través de una polimerización en emulsión inversa y ultrasonificación térmica.

1.1.1 Objetivos particulares

1. Obtener celulosa a partir de la madera de *Eucalyptus saligna* y hojas de maíz, mediante un tratamiento térmico alcalino.
2. Evaluar la eficiencia en la obtención de nanopartículas de celulosa, a partir de una polimerización en emulsión inversa y el proceso de ultrasonificación térmica.
3. Estimar las variaciones estructurales, morfológicas y térmicas de las nanopartículas obtenidas.

1.2 Justificación

Durante siglos, las comunidades locales se han beneficiado de un uso sustentable de los bosques. Pero el control centralizado de los recursos naturales hace ya muchos años que erosiona los derechos locales y provoca procesos de deforestación a gran escala.

Actualmente en nuestro país y a nivel mundial, existen problemas de sobreexplotación y deforestación. En México, se han cortado más árboles de los que se han plantado, por lo que los bosques no se alcanzan a recuperar. Por ello una de las soluciones posibles es la implementación y uso de plantaciones forestales comerciales de especies de rápido crecimiento como lo es el género *Eucalyptus*. Los eucaliptos, constituyen los árboles más utilizados para las plantaciones forestales ya que es una de las especies más productivas en cantidad de madera y dado a su rápido crecimiento se utilizan para paliar el déficit de madera en muchas regiones del mundo, siendo uno de sus aplicaciones más importantes la fabricación de pasta de papel, aunque también es utilizado como combustible en países económicamente pobres.

La pasta o pulpa de celulosa es el material más común utilizado para la fabricación de papel. Las maderas duras utilizadas para este fin son principalmente el eucalipto y el abedul. Sin embargo, la urgente necesidad de aprovechar otras fuentes naturales para el aprovechamiento en la extracción de este polímero tan importante como lo es la celulosa, resulta imperiosa.

Debido a esto, el siguiente trabajo de investigación plantea una alternativa en la explotación de materias lignocelulósicas sustentables como lo es la madera de eucalipto y

también la parte fibrosa de la planta del maíz. El maíz es una fuente renovable con un gran potencial para su desarrollo en un campo amplio de aplicaciones, las investigaciones que se han desarrollado en su entorno permiten visualizarlo como un proveedor de celulosa alternativo para el desarrollo de materiales con mayor valor agregado, además de plantear su uso como una estrategia para la preservación de los bosques en México, disminuyendo así, la demanda de madera para la fabricación de celulosa.

1.3 Hipótesis

La celulosa tendrá la capacidad de disgregarse en aglomerados macromoleculares en medios hidrofílicos. Esta situación se verá favorecida cuando el medio de solución presente un pH bajo, consecutivamente al someterse a un proceso de ultrasonificación térmica y emulsión inversa, con lo cual se podrán generar nanopartículas de formas esféricas con una distribución de tamaño estrecho.

CAPITULO 1

ASPECTOS GENERALES DE LOS POLÍMEROS

Un polímero (del griego poly, muchos; meros, parte, segmento) es una sustancia cuyas moléculas son, por lo menos aproximadamente, múltiplos de unidades de peso molecular bajo. La unidad de bajo peso molecular es el monómero. Si el polímero es rigurosamente uniforme en peso molecular y estructura molecular, su grado de polimerización es indicado por un numeral griego, según el número de unidades de monómero que contiene; así, hablamos de dímeros, trímeros, tetrámero, pentámero y sucesivos. El término polímero designa una combinación de un número no especificado de unidades [Nicholson, 2006].

Los polímeros, que abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol [Askeland, 1998]. También son conocidos como macromoléculas y su estructura se deriva de la repetición de unidades estructurales más pequeñas [Keyser, 1985]. Los polímeros presentan baja resistencia, rigidez y temperatura de fusión, sin embargo poseen baja densidad y buena resistencia química.

Los polímeros naturales tal como la seda, lana, celulosa, etc., se han empleado abundantemente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. Sin embargo, hasta finales del siglo XIX aparecieron los primeros polímeros sintéticos, como por ejemplo el celuloide, sintetizándose a partir de transformaciones de polímeros naturales. La mayoría de los polimeros utilizados en la actualidad son productos sintéticos [Askeland, 1998].

Los polímeros se utilizan en un número diversificado de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, espumas y empaques. Los polímeros son usados a menudo como fibra y como matriz en compuestos.

1.1 Polimerización y estructura

La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización. Los polímeros pueden ser lineales, formados por una única cadena de monómeros, o bien esta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño. También se pueden formar entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas.

La naturaleza química de los monómeros, su masa molecular y otras propiedades físicas, así como la estructura que presentan, determinan diferentes características para cada polímero. Por ejemplo, si un polímero presenta entrecruzamiento, el material será más difícil de fundir que si no presentara ninguno.

Los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, por eso dependiendo del orden estereoquímico de los enlaces, un polímero puede ser: atáctico (sin orden), isotáctico (mismo orden), o sindiotáctico (orden alternante) a esta conformación se la llama tacticidad (ordenamiento espacial de las subunidades estructurales). Las propiedades de un polímero pueden verse modificadas severamente dependiendo de su estereoquímica.

En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero y si proviene de varios monómeros se llama copolímero o heteropolímero [Nicholson, 2006].

1.2 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas: según la manera en que las moléculas son sintetizadas, en función de su estructura molecular y por su familia química. La siguiente clasificación muestra una forma mucho más completa de categorizar a este tipo de moléculas orgánicas.

1. Origen: naturales, semisintéticos, sintéticos
2. Mecanismos de polimerización: polímeros de condensación, polímeros de adición, polímeros formados por etapas, polímeros formados en reacción por cadena.
3. Composición química: orgánicos, vinílicos, no vinílicos, inorgánicos.
4. Aplicaciones: elastómeros, plásticos, fibras, recubrimientos, adhesivos.
5. Comportamiento al elevar la temperatura: termoplásticos y termoestables.

Sin embargo el método más usado para describir a los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico [Askeland, 1998].

1.3 Propiedades físicas de los polímeros

Las propiedades físicas de los polímeros dependen del tipo de átomo presente y de la disposición en la macromolécula. También hay que considerar los enlaces covalentes y las

fuerzas intramoleculares (interacciones) tal como: dipolo-dipolo, unión por puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals.

En todos los polímeros existen zonas cristalinas y amorfas, y el predominio de una sobre otra determinará el grado de cristalinidad del polímero; la cristalinidad es un factor importante en la determinación de sus propiedades, ésta característica se determina utilizando la técnica de Difracción de Rayos X, donde se evidencia la parte amorfa (considerada como defecto) y la cristalina y que las fuerzas responsables de la cristalinidad son las fuerzas de van der Waals. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico. Las regiones amorfas le confieren dureza a un polímero, es decir, la habilidad de poder plegarse sin romperse [Mangonon, 2001].

Cuando los polímeros son calentados, se rompen las fuerzas que los mantienen unidos (cadenas poliméricas), facilitando el deslizamiento de las cadenas con el subsecuente ablandamiento del polímero, esta es una característica plástica [Rose, 1993]. La temperatura tiene mucha importancia en relación al comportamiento de los polímeros, a temperaturas más bajas los polímeros se vuelven más duros y con ciertas características vitreas debido a la pérdida de movimiento relativo entre las cadenas que forman el material.

CAPITULO 2

CELULOSA

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y con mayor uso. Se encuentra formando parte de la madera, la cual constituye el tronco de los árboles y plantas, siendo el sostén principal, aunque también se encuentra en el bagazo de caña de azúcar y en las hojas de maíz. Forma parte importante de la pared celular. Tiene un alto grado de cristalinidad siendo ésta la responsable de las propiedades físicas y mecánicas de la madera [O dian, 2004].

La celulosa comercial se deriva principalmente de la planta de algodón y de la madera [O dian, 2004]. La madera contiene cerca del 40-50 % de celulosa, junto con la cual se encuentra la lignina y otros polisacáridos de bajo peso molecular. El ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90 %.

2.1 Estructura molecular

La celulosa es un homopolisacárido conformado por unidades de D-glucosa unidas por enlaces β (1,4) glicosídicos (ver figura 2.1) y estabilizado por los numerosos puentes de hidrógeno. La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales [Sjöntiom, 1993]

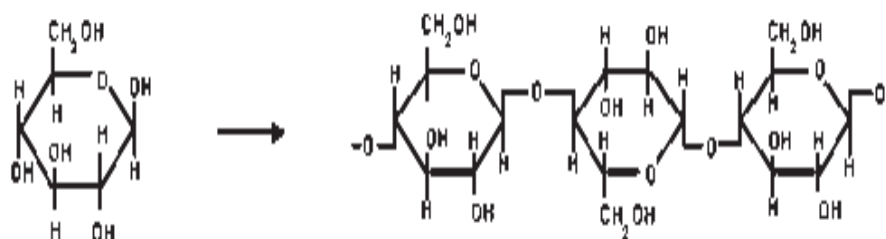


Figura 2.1. Estructura química de la celulosa.

2.2 Arreglo submicroscópico

Las moléculas individuales de la celulosa se encuentran formando haces microfibrilares y que medidas y observadas por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), éstas áreas parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas con otras y estrechamente empacadas, mostrando un arreglo similar a un cristal. Sin embargo en otras zonas, las moléculas dentro de las fibrilas están desordenadas y su arreglo es completamente al azar. Lo anterior es conocido como la zona cristalina y amorfa de la estructura de la celulosa, dependiendo del origen de la celulosa y de su tratamiento, las áreas de cristalinidad y amorfismo variarán considerablemente. Estas áreas llegan a manifestarse por diferencias en los difractogramas, en donde, la zona cristalina u ordenada muestran arcos discontinuos, relativamente agudos. Mientras que en la zona amorfa o desordenada, se presentan círculos concéntricos.

En las zonas cristalinas, los grupos hidróxilo de una molécula de celulosa se aproximan muy íntimamente a los de una molécula vecina. Estas cadenas de celulosa se sostienen entre si por fuerzas de valencia secundaria, algunas de las cuales se atribuyen a fuerzas de van der Waals y otras a los más resistentes puentes de hidrógeno. En la zona amorfa o llamada también zona accesible, se atribuye las propiedades de elasticidad y capacidad de hinchamiento, dado que es donde primero se hace evidente la actividad química de la celulosa, puesto que la entrada a la zona cristalina o inaccesible es lenta y más difícil de penetrar dado que es mucho más resistente al ataque, lo cual se explica al comportamiento ordenado de la zona [Libby, 1981].

2.3 Solubilidad de la celulosa

La celulosa es insoluble en agua fría y caliente, es insoluble en solventes orgánicos neutros como el benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. Es casi insoluble en disoluciones acuosas diluidas de ácidos y álcalis. Se disuelve fácilmente en ácido sulfúrico del 70-75 % y en ácido clorhídrico al 44 %, es también soluble en ácido fosfórico al 85 %. Un solvente característico de la celulosa es el hidróxido de cuproamonio y la cuprietilén-diamina, los cuales son usados para determinar las viscosidades de las soluciones de celulosa y para estimar el número de veces que la unidad de glucosa se presenta en una preparación de celulosa [O dian, 2004].

2.4 Caracterización química de la celulosa

Las técnicas instrumentales que más comúnmente han sido utilizadas en la caracterización de este polímero se basan primordialmente en Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia de Raman, Resonancia Magnética Nuclear, Difracción de Rayos X y Análisis Térmicos entre los cuales se cuenta con el Análisis Térmico-gravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido.

El análisis de la celulosa por medio de Microscopía Electrónica de Barrido permite evidenciar el tamaño de fibra, poros, morfología y topografía. Mientras que por medio del análisis de Espectroscopia de Infrarrojo se obtiene información sobre la estructura molecular y grupos funcionales de la celulosa, así como de su pureza. La estructura cristalina y morfología de la celulosa ha sido estudiada por análisis de Difracción de Rayos X y métodos basados en absorción de luz infrarroja polarizada. Los análisis térmicos dan información sobre el comportamiento que tendrá el polímero en referencia a elevadas temperaturas, permitiendo medir sus transiciones térmicas en presencia de un material de referencia, determinando su composición y prediciendo su estabilidad [Hon y Shiraishi, 2001].

Otros métodos de análisis se basan también en la determinación de la viscosidad, peso molecular y la distribución del peso molecular, los cuales pueden ser medidos por osmometría, ultracentrifugación (sedimentación), cromatografía de infiltración en gel y espectroscopía de UV y laser [Hon y Shiraishi, 2001].

2.5 Usos y aplicaciones

La celulosa constituye la materia prima del papel y de los tejidos de fibras naturales. La celulosa y sus derivados también se utilizan en la fabricación de explosivos, celuloide, seda artificial, barnices, en la medicina, cosmetología, industria farmacéutica, de alimentos, adhesivos, cerámica, etc [Hon y Shiraishi, 2001].

CAPITULO 3

FUENTES NATURALES DE CELULOSA

La madera es el tejido principal de sostén y conducción de agua de los tallos y raíces. Se caracteriza por la presencia de elementos traqueales. Prácticamente es la parte sólida sin corteza proveniente del tronco, ramas o raíces de un árbol. Los árboles se caracterizan por tener troncos que crecen cada año y que están compuestos por fibras de celulosa unidas con lignina.

Como la madera la producen y utilizan las plantas con fines estructurales, es un material muy resistente y gracias a esta característica y a su abundancia natural es utilizada ampliamente por los humanos, ya desde tiempos muy remotos. Debido a lo anterior, la madera es la materia prima fundamental para la producción de celulosa, siendo su gran uso y aplicación en la producción papelera [ICEM, 2008].

Los árboles utilizados para producir celulosa se clasifican en dos grandes grupos dependiendo de las características de su madera:

1. Las coníferas o árboles de fibra larga (softwood).
2. Las latifoliadas, o árboles con maderas de fibra corta (hardwood).

Entre las coníferas destacan diferentes especies de pinos y abetos. En las maderas de fibra corta encontramos a las diversas variedades de eucaliptos, los abedules, encinos, álamos, acacias y varias otras especies tropicales [Montoya, 1995].

3.1 Eucalipto

Los eucaliptos son especies vegetales procedentes de Australia, Tasmania y Nueva Guinea. Su enorme diversidad facilita su adaptación rápida a su cultivo. Los eucaliptos son considerados como los gigantes del reino vegetal, además de ser uno de los géneros botánicos más diversos y ricos, son árboles de gran belleza espectacular y que mantienen ecosistemas valiosísimos, tanto por albergar una flora y una fauna peculiar y con valores ecológicos excepcionales en diversos aspectos, como en lo que concierne a la conservación y mejora de suelos [Montoya, 1995].

Por sus elevadas producciones potenciales (industria maderera y papelera), por sus cualidades protectoras (deseccación de terrenos) o por sus valores estéticos (parques, jardines, campos) algunas de sus especies han sido introducidas y cultivadas en muchos países que poseen el clima adecuado para su cultivo [Montoya, 1995].

En México, la industria de la celulosa consume principalmente maderas de los géneros Pinus y Quercus [CNICP, 2001]. Se reporta que desde los años 90's se han tenido problemas de abastecimiento y que una solución sería la implementación de plantaciones forestales comerciales con especies de eucalipto. En Michoacán se han introducido diferentes especies de eucalipto con el propósito de recuperación y protección de suelos [Macias, 1993] o bien para crear áreas de esparcimiento.

3.1.1 Morfología

El género Eucalyptus es originario del continente australiano, perteneciente a la familia de las mirtáceas. Se caracteriza por ser un árbol grande, cuyo tronco se exfolia en láminas, posee flores peculiares y además presenta glándulas oleíferas en todos sus órganos. Son considerados como "gigantes" por que llegan a medir hasta 70 m de altura [FAO, 1982].

3.1.2 Composición química

Las principales investigaciones han sido dirigidas al aceite esencial de sus hojas. También se han encontrado compuesto fenólicos, una β - dicetona (antioxidante de cadena larga) y terpenoides aromáticos tal como los euglobales. Se ha reportado que en el género hay cantidades apreciables de ácidos, habiéndose encontrado en algunos casos pH por debajo de 2.6. Los ácidos fórmico y acético están presentes en la madera del duramen, igualmente pueden aparecer en otras maderas en cantidades significativas los ácidos gálico y elágico, así como derivados de estos ácidos [FAO, 1982].

3.1.3 Usos y aplicaciones

El Eucalipto es uno de los géneros que más atención han recibido por parte de forestales y centros de investigación industrial, debido al gran número de especies que comprende, dado que ofrece una amplia gama de posibilidades de adaptación ecológica y climática, a su crecimiento en general notable y a los excelentes resultados que se han obtenido en

la industria de la celulosa desde las primeras experiencias. España ha sido uno de los países precursores en el campo de la introducción y aprovechamiento de los eucaliptos. El principal aprovechamiento de esta madera es la fabricación de pasta de celulosa.

El *Eucalyptus saligna* se encuentra dentro de las especies de madera de fibra corta más importantes, ocupando un lugar destacado en el mercado mundial y dadas las características favorables del suelo, condiciones climáticas y mejoras genéticas se conjugan para que en el país se produzca como media 50 metros cúbicos por hectárea de madera [ICEM, 2008].

3.2 Maíz

Es un cereal que se adapta ampliamente a diversas condiciones ecológicas y edáficas, por eso se le cultiva en todo el mundo. Su origen no se ha podido establecer con precisión. Sin embargo, se puede afirmar que el maíz ya se cultivaba en América Latina en la época precortesiana. Entre las razones que hacen del maíz un cultivo popular, están su uso en la alimentación humana y animal así como en la transformación industrial [Gaspar et al., 2007]. El cultivo del maíz tiene importancia especial, dado que este cereal constituye la base de la alimentación de gran población no sólo nacional, sino también de América y a nivel mundial. Debido a esto, es posible encontrar plantas de este cereal con características diferentes. El maíz ocupa el tercer lugar en la producción mundial de cereales, después del trigo y del arroz [Rodríguez et al., 2005].

Por otra parte, el maíz produce una gran cantidad de biomasa que acumulándose en los tallos y hojas se puede alcanzar hasta 250 millones de toneladas por año, lo que constituye una tercera parte del total de desechos sólidos producidos. Actualmente, el 90 % de los desechos de maíz quedan sin usar en el campo. Alrededor de un 70 % de los desperdicios de maíz corresponde a celulosa o hemicelulosa, carbohidratos complejos encerrados en cadenas [Rodríguez et al., 2005]. De ahí la gran importancia en la utilización de las hojas de maíz como material sustentable en la extracción de celulosa. Es importante mencionarlo, por que en las hojas de maíz se encuentra una gran cantidad de celulosa y que el incremento de ésta en hojas y tallo esta en función del crecimiento de la planta. En el tallo, a los 93 días se reporta un 48.24% de celulosa, mientras que en la hoja a los 79 días, 37 % de celulosa [Amador y Buschini, 2000].

3.2.1 Morfología

El cultivo del maíz es de régimen anual. Pertenece a las plantas monocotiledóneas perteneciente a la familia de las gramíneas, su nombre científico es *Zea mays*. Su ciclo vegetativo oscila entre 80 y 200 días, desde la siembra hasta la cosecha. La planta de variedad enana puede medir de 40-60 cm de altura, mientras que las gigantes de 200-300 cm. El tallo es leñoso y cilíndrico, sus hojas son largas y verdes y se pueden encontrar de 8 a 25 hojas por planta [Amador y Buschini, 2000].

3.2.2 Composición química

La fracción vegetativa o fibrosa está formada principalmente por hojas y tallos, siendo ésta el principal componente químico. Los tallos representan las estructuras más lignificadas y de menor contenido de proteína bruta 3.1%, mientras que en las hojas hay 4-7%. La composición química del rastrojo de maíz indica que es bajo en materias nitrogenadas (4.5% de proteína cruda en promedio). La pared celular presenta un mayor porcentaje de hemicelulosa que de celulosa. Su bajo porcentaje de lignina lo hace ser más digestible que las pajas de cereales, siendo así mismo más rico en azúcares solubles que éstas [Rodríguez et al., 2005].

3.2.3 Usos y aplicaciones

La producción de grano es la razón principal del cultivo del maíz, sin embargo todas las partes de la planta -hojas, tallos, panojas y olotes- son utilizadas para diversos fines. El maíz es usado en más formas distintas que cualquier otro cereal; las formas principales en que se utiliza es como alimento humano, ya sea doméstico o industrial; alimento para animales y fermentado para varios productos industriales [Amador y Buschini, 2000]. El maíz desempeña un papel importante en la industria, ya que se procesa en gran número de productos y subproductos, tales como aceite, colodión, celuloide, explosivos, plásticos, jabón, glicerina, emulsiones, productos medicinales y farmacéuticos.

A parte de la producción como producto alimenticio, al cultivo del maíz también se le ha utilizado de forma artesanal en la elaboración de figuras, pero esta de importancia relativa menor a la alimentaria. Sin embargo, en los últimos años, los residuos del cultivo del maíz están siendo destinados a la Agroenergética, es decir, el uso y transformación de la biomasa residual mediante la utilización cultivos específicos, y la transformación de ésta

en productos energéticos de fácil utilización en los sistemas convencionales, en sustitución de los combustibles tradicionales, enfocada principalmente a la producción de bioetanol como fuente alterna de energía o fuente sustituta del petróleo [Guillén, 2005].

El uso de las fibras del maíz también se ha extendido al desarrollo de nuevos polímeros plásticos o electroactivos, son plásticos que se expanden o se contraen cuando son estimulados por electricidad, un uso posible para los biopolímeros es recargar las baterías de litio [Coss, 2007]. Otros investigadores han reportado que la fibra obtenida del maíz es la materia prima para la obtención de hemicelulosa [Gaspar et al., 2007]. Las fibras del maíz son también materia prima importante en el proceso para obtener industrialmente el acetato de celulosa. La producción del acetato de celulosa fue dilucidada por análisis de RMN [Biswas et al., 2006].

CAPITULO 4

NANOPARTÍCULAS, USO E IMPORTANCIA

Las ciencias, en el presente siglo, están creciendo a una velocidad exponencial, uno de los mayores adelantos, que debido a su complejidad ha generado interdisciplinariedad entre áreas como química, física, biología, ingeniería entre otras, es la Nanotecnología. Su impacto sobre la economía se debe en gran medida a cambios sustanciales en el área de ciencias de los materiales para su posterior utilización en el sector manufacturero, de servicios e industrial [Moncada, 2007].

4.1 Definición

La Nanotecnología es la ciencia que estudia el desarrollo y la manipulación de estructuras a nivel nano, es decir, caracteriza, fabrica y manipula estructuras biológicas más pequeñas que los 100 nm permitiendo trabajarlas a nivel molecular y atómico [Weiss et al., 2006].

Las estructuras a esta escala han mostrado tener propiedades únicas y novedosas, consecuentemente las investigaciones en torno a esta nueva área se han incrementado en los últimos años. El uso de las nanopartículas actualmente tiene un auge muy importante en el desarrollo de la ciencia y tecnología, por lo que se han empleado en diversidad de áreas, dentro de las cuales destacan la medicina, la industria farmacéutica y la electrónica. En general, la biomedicina y la biotecnología son dos campos muy prometedores de potenciales aplicaciones. Los beneficios potenciales de la Nanotecnología han sido reconocidos por muchas industrias y algunos productos comerciales ya han sido manufacturados, tal es el caso de la industria microelectrónica, aeroespacial y la farmacéutica, es importante señalar que para el buen desarrollo en la investigación fundamental de estas nuevas estructuras, se ha trabajado en conjunto diversas áreas como la física, química, biología y la ciencia de materiales. De esta manera, la Nanotecnología permite a los investigadores medir, controlar y manipular la materia a escala nanométrica para cambiar sus propiedades y funciones de una manera beneficiosa [Weiss et al., 2006].

Actualmente se han desarrollado y se tienen optimizados diversos métodos de obtención de partículas a nivel "nano" por lo que ya se cuenta con una amplia variedad de sistemas para encapsular materiales funcionales, soluciones simples, emulsiones y biopolímeros en forma de nanodispersiones, nanocápsulas, asociación de coloides, nanoemulsio-

nes, emulsiones múltiples y multicapa nanoestructuradas, nanolaminados, nanopartículas biopoliméricas, nanocompositos, nanotubos, entre otros [Weiss et al., 2006].

4.2 Impacto de la Nanotecnología

Richard Feynman, premio Nóbel de Física, es considerado como el Padre de la Nanotecnología, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. Feynman escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir la mínima cantidad de energía y conseguir velocidades asombrosas. En la actualidad, los investigadores, con la obtención de estructuras a nivel nano esperan numerosos avances para muchas industrias así como nuevos materiales con propiedades extraordinarias, aplicaciones informáticas con componentes más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, entre otras muchas aplicaciones y cuya viabilidad tendrá un impacto enorme en nuestras vidas, en la economía, los países y en la sociedad en general, destacando sus potenciales beneficios en la medicina, la biología, el medio ambiente, la informática y la construcción [Edelstein y Cammarata, 1998].

4.3 Los polímeros en la Nanotecnología

Las áreas principales de desarrollo de la Nanotecnología se basan en la disciplina de coloides y la ciencia de los polímeros, en donde éstos son la materia principal de síntesis. Dentro de los más versátiles se encuentran los polímeros tanto de origen natural como sintético. Los polímeros naturales son principalmente de naturaleza polisacáridica de origen animal y vegetal. Uno de los polímeros naturales de origen vegetal que más importancia y desarrollo ha tenido a lo largo de la historia es la celulosa, dadas sus características notables de ligereza y biodegradabilidad [Nicholson, 2006]. Las partículas biopoliméricas en el rango de tamaño nano pueden ser producidas mediante un previo tratamiento de separación [Weiss et al., 2006].

El control a nivel nanométrico de la síntesis de materiales poliméricos ha supuesto uno de los objetivos de la ciencia en las últimas décadas, gracias al avance en técnicas de caracterización y visualización que permiten dicho control. Así mismo, el interés que

despiertan los materiales nanoestructurados es muy elevado, ya que la reducción del tamaño hasta niveles de sólo uno o dos ordenes de magnitud superiores al tamaño atómico implica la aparición de nuevas propiedades, abriéndose por completo un abanico de posibilidades a la obtención de nanopartículas con un gran número de usos y aplicaciones [Weiss et al., 2006].

La investigación en la producción y uso de polímeros en la manufacturación de sistemas dispersos empezó en la década de los 70's. El primer desarrollo empezó en 1932 con el ácido poliláctico (PLA), el cual es un componente clave en la degradación de las nanopartículas [Weiss et al., 2006].

4.4 Uso de la celulosa en la Nanotecnología

La celulosa se ha empleado para el desarrollo de una nueva fuente de energía a partir de papel impregnado con nanotubos de carbono, los investigadores afirman que este papel se puede doblar y enrollar, y por tanto puede ser utilizado en distintos dispositivos electrónicos flexibles [www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia-articulos]. La nueva pila está compuesta por 90% de celulosa y un 10% de nanotubos de carbono que actúan como electrodos y permiten conducir la corriente, es ultraligera, extremadamente fina y totalmente flexible, puede ser arrollada, plegada, retorcida o cortada en varios fragmentos sin perder sus propiedades o capacidades técnicas, además es biodegradable y no contiene ninguna sustancia tóxica, por lo que puede ser usada en marcapasos o desfibriladores [www.nanobateria-sobre-una-hoja-de-papel.htm].

Investigadores han desarrollado nanopapel que podrá ser borrado innumerables veces, no se quema, presenta resistencia a las bacterias, es fácilmente maniobrable y soporta temperaturas superiores a los 70 °C. El nanopapel, está desarrollado con cables nanométricos de dióxido de titanio [www.webglog.com]. Así también se ha investigado que usándose las “nanopartículas” de celulosa en la mayoría de productos comunes a base de celulosa, como el papel, se pueden adquirir mejoras en las características de fuerza y resistencia, erradicación de defectos, ya que las nanopartículas se encargan de repararlos, mejora el lustre y la imprimibilidad del papel.

Para el cuidado del medio ambiente, se ha trabajado con la nanocelulosa para reforzar plástico con características de ligereza y biodegradabilidad [Fuente SUNY Collage of Environmental Science]. De igual manera, con la celulosa, se han fabricado nanomembranas que pueden contri-

buir a reducir el coste de la captura de CO₂ en el ambiente, teniendo como resultado disminuir las emisiones de CO₂, lo cual se estima que sea aproximadamente del 90% [www.nanoglowa.com].

En la industria farmacéutica, una de las ventajas que presenta la "nanocelulosa" es la capacidad de prevenir la precipitación en suspensiones, aplicándose como un nanoaditivo. Las partículas únicas de la escala nano pueden aumentar la viscosidad de las suspensiones junto con características tixotrópicas, convirtiéndose en un agente excelente de la contra precipitación de diversos ingredientes en la suspensión de base en agua. De igual manera, se puede utilizar como agente de revestimiento por sus características adhesivas [www.ntc-spain.com/aplicin2.htm].

En el caso de los pegamentos a base de agua, el uso de la nanocelulosa permite reducir costos y aumentar la durabilidad y adhesión en el producto final. La nanocelulosa también tiene gran aplicación en la industria de la pintura y recubrimientos ya que aumenta la viscosidad sin utilizar espesantes sintéticos más costosos, mejora la adherencia y la composición aumentando las características mecánicas de la capa, además reduce la concentración de dióxido de titanio; debido a su blancura la nanocelulosa puede ser utilizada como suplemento de pigmento mineral para el TiO₂.

La nanocelulosa puede ser utilizada en una gran infinidad de aplicaciones, como en cueros artificiales, PVC-plásticos, plástico de madera, plásticos biodegradables, polímeros (epoxi, poliuretano, poliéster no saturado, urea, melamine, las resinas fenólicas, los cauchos sintéticos, etc). En plásticos como PVC, la nanopartículas de celulosa pueden aumentar la dureza y fuerza del producto, y disminuir su peso [www.ntc-spain.com/aplicin2.htm].

Se ha propuesto a las nanopartículas de celulosa como materia prima con un potencial grande para los usos en la industria automotora y aeroespacial así como en la construcción, usos eléctricos y el embalaje de alimentos [Gacitua et al., 2005].

Específicamente a partir del xilano obtenido de la mazorca del maíz, se ha usado en la síntesis y caracterización de micro y nanopartículas, con buena estabilidad y morfología de partícula [García et al., 2001]. A conocimiento hasta el momento del autor no existen reportes de nanopartículas de celulosa a partir de maíz.

CAPITULO 5

PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Existen diversos métodos para la obtención de nanopartículas, los más empleados son los procedimientos químicos. Este ha resultado ser conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, sin embargo estas características también dependen de los agentes químicos utilizados, ya que permiten el control en el tamaño de las nanopartículas [Edelstein y Cammarata, 1998].

La síntesis y aplicación de nanopartículas es uno de los campos de investigación más interesantes, tanto desde el punto de vista básico como aplicado. El método micelar es uno de los más utilizados ya que puede ser fácilmente escalado y además, permite el control de la composición y del tamaño de las nanopartículas [Berenguer, 2002]. El uso de microemulsiones agua-aceite para la síntesis de nanopartículas es uno de los métodos más prometedores. La aplicación de esta tecnología permite sintetizar nanopartículas de muy diferente composición. El rango de tamaño de las nanopartículas puede ser controlado y variado entre 1-50 nm, dependiendo en gran medida del tipo de surfactante utilizado. La principal ventaja de este método radica en la posibilidad de obtener diferentes composiciones y tamaños [Weiss et al., 2006] así como un control de la textura de materiales a escala nanométrica [Rao y Cheetam, 2001].

5.1 Emulsión

El término de emulsión, se refiere a la dispersión de un líquido (fase dispersa) en forma de pequeñísimas partículas en el seno de otro líquido (fase continua) con el que no es miscible. Los tipos de emulsión pueden ser directas, inversas y múltiples. Una emulsión directa es aquella en la que la fase dispersa es una sustancia lipofílica (grasa o aceite) y la fase continua es hidrofílica (normalmente agua). Estas emulsiones suelen denominarse L/H o O/W. Las emulsiones múltiples son las que como fase dispersa contiene una emulsión inversa y la fase continua es un líquido acuoso. Estas emulsiones se conocen como H/L/H o W/O/W [O dian, 2004].

5.2 Método de Emulsión inversa

En la emulsión inversa, la fase dispersa es una sustancia hidrofílica y la fase continua es lipofílica y se pueden denominar como w/o. Las ventajas que presenta este tipo de emulsión son:

1. Baja viscosidad
2. Buena remoción del calor generado
3. Es una técnica capaz de producir polímeros de elevado peso molecular con grandes velocidades de reacción.

El control de las condiciones de reacción permite obtener un hidrogel más homogéneo en forma de partículas sólidas de fácil manejo. De tal manera que la estabilización de la emulsión esta dada en base a la acción mecánica (agitación), a la acción sobre la energía de superficie, tensión superficial, tamaño de partícula, densidad de las fases, naturaleza y cantidad del surfactante y a la temperatura del sistema.

El producto de una polimerización por emulsión es referido o llamado como latex. Uno de los componentes importantes en una emulsión es el surfactante, el cual tiene la propiedad de poseer segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Es también llamado emulsificante y su objetivo es el de facilitar la emulsión entre los líquidos inmiscibles, reduciendo la tensión superficial ya que actua de tal manera que haya espacios estrechos o de mayor área de contacto entre las fases [O dian, 2004].

El sistema de emulsión es generalmente mantenido o se lleva a cabo en una buena reacción con un estado de agitación. Cuando se agrega un exceso de surfactante (conocido como "condición micelar crítica" o CMC), las moléculas excedidas tienden a formar pequeños racimos o agregados, esto se le conoce como micelas. Las micelas típicas tienen dimensiones de 210 nm. Cada micela contiene 50-150 moléculas de surfactante. La forma micelar esférica y "rodlike" depende del surfactante empleado y su concentración [O dian, 2004].

El número de micelas y su tamaño depende de la cantidad del emulsificante. Las moléculas del surfactante son arregladas u organizadas en una micela con su parte hidrocarbonada hacia el interior de la micela y su extremo iónico hacia la fase acuosa.

El tamaño, la forma y concentración de cada uno de los diferentes tipos de partículas obtenidas mediante el sistema de emulsión se caracterizan por medio de la mi-

croscopía electrónica, ultracentrifugación, espectroscopía de infrarrojo y otras técnicas [Odián, 2004].

Mediante el sistema de emulsión inversa o también referido por algunos investigadores como "nano-emulsion" permite obtener partículas con diámetros menores a los 100 nm y hasta 500 nm, con lo cual se ha permitido estudiar y caracterizar las estructuras a nivel nano [Morán et al., 2007].

5.3 Método de Ultrasonificación Térmica

Las ondas ultrasónicas son sonidos cuya frecuencia es inaudible para el oído humano y de magnitud muy alta. En la figura 5.2, se observan los niveles de frecuencia tal como el infrasonido, el sonido audible y el ultrasonido, así como algunas de sus aplicaciones. El ultrasonido se utiliza ampliamente en el área de investigación y tecnología, como en ensayos no destructivos, caracterización interna de materiales inorgánicos y orgánicos, limpieza de superficies, etc. y con mayor aplicación en la medicina de diagnóstico.

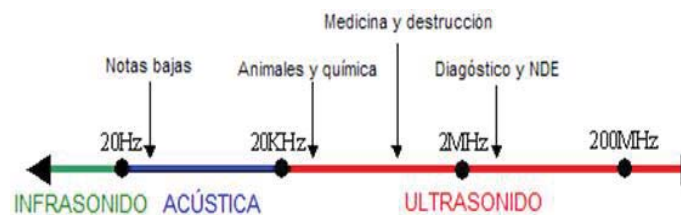


Figura 5.2. Esquema gráfico de las frecuencias del sonido.

En la investigación, constituye un técnica simple y eficaz de producir ya sea una disolución en muestras sólidas, dispersión, lisado de células, homogenización y reducción de tamaño de partícula (nanotecnología).

Las ondas sonoras, son ondas de presión que se transmiten a través de un medio material, en ausencia de éste es imposible su transmisión. Precisamente por ello, las ondas provocan la contracción y la posterior expansión del medio en el cual se propagan, generando una alternancia de ondas de alta y de baja presión [Suslick, 1989]. Cuando el medio es un disolvente, se pueden formar burbujas o cavidades en el líquido que terminan por explotar en un proceso que se conoce como cavitación. Estas burbujas explotan violenta-

mente produciendo un incremento local de presión y temperatura muy notable que no es perceptible en el sistema como un conjunto debido al tamaño pequeño de las burbujas.

El tratamiento ultrasónico puede desintegrar materiales fibrosos y celulosos en partículas finas. La finalidad de utilizar ultrasonido es disminuir el material en pequeñas partículas en un líquido, para mejorar su uniformidad y estabilidad. Las partículas (en fase de dispersión) pueden ser sólidas o líquidas. Una reducción del diámetro medio de las partículas aumenta la cantidad de partículas individuales. Esto causa la reducción del promedio de distancia de las partículas y aumenta su superficie. La homogenización ultrasónica ha resultado ser muy eficiente para la reducción de partículas tanto de constitución blandas como duras [Suslick, 1989].

Las ventajas que presenta el proceso de ultrasonificación es que es una técnica rápida, baja en el consumo de disolventes y es también, un procedimiento que ha sido usado para sintetizar nanoesferas de celulosa con un tamaño de partícula entre los 60-570 nm [Zhang et al., 2007]. El tamaño exacto, dimensión y la cristalinidad de las partículas dependerá de las condiciones de la hidrólisis ácida así como de la fuente de celulosa empleada [Zhang et al., 2007].

CAPITULO 6

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), usadas para el análisis de las celulosas, tanto de origen de la madera del eucalipto como de las hojas de maíz, así también para el caso de las nanopartículas derivadas de ambas celulosas, nos permitirán tener un conocimiento de su constitución, morfología, estructura, comportamiento funcional y tipos de transición térmica. Además de que nos proporcionarán información sobre tamaño y distribución de nanopartículas, tipo de morfología y estructura.

A continuación se detallan fundamentos y aspectos particulares de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas. Inicialmente, se hace referencia de la Microscopía Óptica (OM) no por que sea una técnica de caracterización como visualización de nanopartículas, sino más bien como una herramienta base previa a un análisis más fino y detallado.

6.1 Microscopía Óptica

El microscopio óptico es un instrumento basado en lentes ópticas, se le conoce también como microscopio de luz, fotónico o de campo claro. Este instrumento ha sido de gran utilidad, sobre todo en los campos de la ciencia en donde la estructura y la organización microscópica es importante, incorporándose con éxito a investigaciones dentro del área de la Química en el estudio de cristales, así como también en la investigación de las propiedades físicas de los materiales, la Geología en el análisis de la composición mineralógica de algunas rocas y por supuesto en el estudio de estructuras microscópicas de la materia viva [Bonnell, 2001].

6.1.1 Fundamento

El tipo de microscopio más utilizado es el microscopio óptico, que se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada del objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta

15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores. Algunos microscopios ópticos pueden aumentar un objeto por encima de las 2,000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes [Bonnell, 2001].

El microscopio óptico es una herramienta muy útil para obtener imágenes de muestras orgánicas e inorgánicas, pero está limitado para una resolución de 1mm a 1 micra.

6.1.2 Aplicación en el objeto de estudio

El microscopio óptico mediante un conjunto de lentes aumenta el tamaño de los objetos para que puedan ser observados y estudiados a simple vista. De tal manera que en el microscopio se encuentran involucrados tanto el principio de resolución como el de magnificación. La resolución indica la capacidad que tiene el instrumento de mostrar una imagen nítida y bien definida, mientras que la magnificación es la capacidad de aumentar el tamaño de la imagen en observación. En resumen, por este tipo de microscopía se amplifica la imagen de tal forma que se puedan observar los detalles finos, teniendo como máxima resolución hasta $0.2 \mu m$.

6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para obtener información referente y un conocimiento detallado de la naturaleza física y composición química de las superficies de sólidos a escala submicrométrica, es necesario y fundamental el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

6.2.1 Fundamento

Para obtener la imagen por microscopía electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y después es desplazado hacia abajo a una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados y secundarios, además fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo y los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas [Skoog y Leary, 1995].

6.2.2 Aplicación en el objeto de estudio

Proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de éstas, donde las áreas oscuras indican las zonas de baja reactividad y las áreas blancas a las zonas rugosas y relieves superficiales. Por lo que la microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

6.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Espectroscopia (IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12 800 y los 10 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones.

6.3.1 Regiones del espectro infrarrojo

1. El infrarrojo cercano. Va de la región de los 14000-4000 cm^{-1} , puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.
2. El infrarrojo medio. Cubre la región 4000-400 cm^{-1} , puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.
3. El infrarrojo lejano. Va aproximadamente de los 400-10 cm^{-1} y se encuentra adyacente a la región de microondaas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

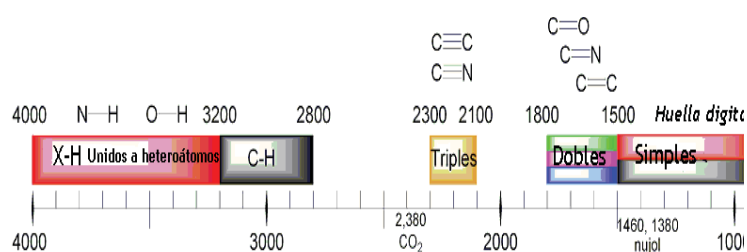


Figura 6.3. Región del Espectro

Hasta la fecha, la gran mayoría de sus aplicaciones analíticas se han restringido al uso de una parte de la región del infrarrojo medio comprendido de los 4000 a los 400 cm^{-1} , ver figura 6.3.

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cuantitativo y cualitativo, siendo su mayor uso en la identificación de compuestos orgánicos.

6.3.2 Cambios dipolares durante las vibraciones y las rotaciones

Para que ocurra absorción en el infrarrojo, las vibraciones moleculares deben producir un cambio en el momento dipolar del enlace. Es decir, mientras más polar sea el enlace será mayor la intensidad de su absorción y viceversa. Se observarán bandas intensas para las vibraciones entre dos átomos que tengan mucha diferencia en sus electronegatividades tales como el $\text{C}=\text{O}$. Las vibraciones simétricas que ocurren sobre un centro de simetría molecular son inactivas en el infrarrojo, porque el enlace no es polar. Entonces, grupos como el $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{O}-\text{O}$ son semi-simétricos (los dos átomos son iguales) y mostrarán

absorciones débiles o muy débiles; si la simetría es perfecta no se observará ninguna señal. Por contraste, se observarán absorciones fuertes (y deben ser diagnósticas) para grupos como C-O, C-N, O-H, N-H, C=O, etc. Cada enlace diferente que cubra estas características dará lugar a una o varias señales en el infrarrojo, debidas al estiramiento y a la deformación.

La intensidad de la absorción depende de la diferencia de cargas entre los átomos del enlace. Un enlace polar absorberá fuertemente, uno poco polar débilmente, dos átomos con carga idéntica no absorben.

La posición de la absorción depende del tipo de átomos que forman el enlace, de la fuerza de éste y del cambio ocurrido (estiramiento o deformación).

6.3.3 Tipos de alteración de los enlaces

La luz infrarroja produce alteraciones en los enlaces de la molécula y al hacerlo es absorbida a longitudes de onda características para cada tipo de enlace. Estas alteraciones son:

1. Estiramiento de los enlaces. Consiste en un cambio de la longitud sin que cambien sus ángulos.
 - (a) Mientras más fuerte sea el enlace requerirá más energía para estirarlo y su absorción ocurrirá a longitudes de onda más cortas (en la mitad izquierda del espectro infrarrojo). Por ejemplo, un doble enlace absorbe a longitudes de onda menores que uno sencillo porque hay que estirar 2 enlaces en vez de uno; así mismo, un triple enlace absorbe a longitudes de onda menores que el doble, porque ahora hay que estirar 3 enlaces en vez de 2. Por otra parte, el peso de los átomos también afecta la fuerza necesaria. Los tipos de estiramiento puede ser:
 - (b) Simétricos. Donde los enlaces aumentan o disminuyen su longitud simultáneamente.
 - (c) Asimétricos. En este caso, las variaciones ocurren de manera alternada, mientras que uno aumenta el otro disminuye.
2. Deformación de los enlaces. Consiste en un cambio en los ángulos de enlace sin que ocurra alteración de su longitud.
 - (a) Se requiere menos energía para deformar un enlace que para estirarlo y por lo tanto las absorciones por deformación ocurren a longitudes de onda mayores que

las de estiramiento (en la mitad derecha del espectro). Los tipos de deformación son dos:

- (b) En el plano (de izquierda a derecha) y se puede presentar en forma de tijera y de sacudida. En tijera, se refiere cuando un átomo va a la izquierda y el otro a la derecha. En forma de sacudida, indica que los dos átomos van a un mismo lado ya sea a la izquierda o a la derecha al mismo tiempo.
- (c) Fuera del plano (hacia atrás y hacia adelante) que puede ser por balanceo o torsión. Por balanceo, ambos átomos se mueven hacia atrás y adelante a un mismo tiempo y por torsión un átomo va hacia atrás mientras que el otro va hacia adelante [Skoog y Leary, 1995].

6.3.4 Aplicación en el objeto de estudio

Por medio de la Espectroscopia por infrarrojo, permite detectar la presencia de las principales características estructurales de la molécula, así como también el de cuantificar el número de enlaces presentes en la muestra analizada, teniendo como referencia las absorbancias asociadas al tipo de enlace correspondiente, correlacionándolas a los picos o bandas de absorción en el espectro FTIR obtenido.

6.4 Método de Rayos X

Es una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. La espectroscopía de Rayos X al igual que la espectroscopía óptica se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y estructura de la materia.

6.4.1 Fundamento

La denominación rayos X se designa a una radiación descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del siglo XIX. Invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de impresionar las

películas fotográficas. La longitud de onda está entre 10 a 0.1 nanómetros, correspondiendo a frecuencias en el rango de 30 a 3,000 PHz. La espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de 0.1-25 Å.

Los rayos X es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un nucleón de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isótopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. La energía de los rayos X en general se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente.

Los rayos X también pueden ser utilizados para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X por ser su longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía [Skoog y Leary, 1995].

6.4.2 Emisión de Rayos X

Los rayos X para usos analíticos se obtienen de tres maneras:

1. Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía
2. Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X
3. Utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

6.4.3 Difracción de Rayos X

Es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos in vivo, a sistemas amorfos o a gases. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal [O dian, 2004].

6.4.4 Ley de Bragg

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular

Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R (ver figura 6.4).

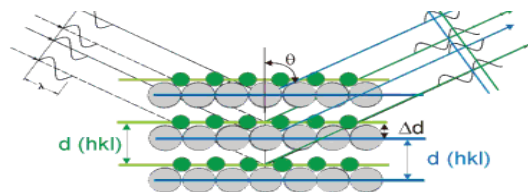


Figura 6.4. Difracción de Rayos X

La siguiente ecuación es la llamada ecuación de Bragg, es de fundamental importancia y hay que señalar que los rayos X aparecen reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es la distancia entre los ángulos incidentes y los planos de dispersión.

Esta ley fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 y estudia las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X.

6.4.5 Aplicación en el objeto de estudio

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, pudiéndose determinar de esta manera la morfología y cristalinidad de la sustancia en estudio, en este caso de la celulosa, permitiendo así explorar completamente su naturaleza cristalina.

6.5 Análisis Térmicos

La definición aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o sus defectos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se conocen diferentes métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura, presentan una gran aplicación en la investigación de sustancias tal como los polímeros, arcillas, minerales, metales y aleaciones [Skoog y Leary, 1995].

6.5.1 Análisis Térmico Gravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TGA) continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo de ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmico.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición, de oxidación y por procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción. Uno de los más grandes usos y aplicaciones es el estudio de polímeros, ya que los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas, además de que los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y en algunos casos pueden ser utilizados con finalidades de identificación [Tatsuko et al., 1990].

6.5.2 Aplicación en el objeto de estudio

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental que proporciona información sobre la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada, lo cual permite determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000 °C, caracterizando de tal manera a los materiales que experimenten pérdidas o ganancias de peso debido a su descomposición, oxidación y/o deshidratación.

6.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado.

Se utilizan dos tipos de métodos para obtener datos en la calorimetría diferencial de barrido: DSC de potencia compensada y DSC de flujo de calor, donde los dos métodos proporcionan la misma información [Skoog y Leary, 1995].

6.5.4 Aplicación en el objeto de estudio

La técnica de calorimetría diferencial de barrido, permite medir las transiciones térmicas de una sustancia en presencia de un material de referencia, con lo cual se pueden obtener datos como temperaturas y entalpías de transición o de reacción, considerándose la transición vítrea (T_g) y la de fusión (T_m) como transiciones térmicas. La DSC aplicable a estudios de polímeros tiene como objetivo conocer el grado o nivel de separación de fases de un polímero.

6.6 Dispersión de luz de pequeñas partículas

La dispersión de luz realiza estudios sobre el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula de emulsiones y soluciones poliméricas, el cual permite analizar muestras con un tamaño de partícula desde 5 nm hasta 2 micras. Las partículas presentes en un fluido se detectan y se miden cuando una de éstas atraviesa la zona medida formada por la interacción de dos o más haces de luz, dispersando energía con un determinado diagrama de dispersión que posteriormente será recogida por una apertura receptora y focalizada sobre el área del fotodetector emitiendo una señal. El equipo de dispersión de luz permite determinar el tamaño promedio de las partículas que están en un líquido, denominándose como promedio hidrodinámico de las partículas en el fluido, de esta manera así el equipo proporciona la distribución del tamaño de partícula.

6.6.1 Aplicación en el objeto de estudio

El principio físico en que se basa la determinación del tamaño de partículas, tiene como fundamento la reducción que sufre la intensidad luminosa de un haz de luz que atraviesa por un espesor determinado de una suspensión que se encuentra en reposo contenida en una cubeta. De manera que es posible relacionar este decaimiento de la intensidad luminosa,

con el tamaño de las partículas presentes en la suspensión, lo que es representado por el denominado volumen específico de área.

CAPITULO 7 METODOLOGÍA

7.1 Sitio experimental selección de la materia prima

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química de la Facultad en Ingeniería en Tecnología de la Madera y en el Laboratorio de Investigación del Posgrado de Ingeniería Química. La materia prima consistió en:

1. *Eucalyptus saligna*. Astillas de $\frac{3}{4}$ " de largo por $\frac{1}{2}$ " de ancho por 5 mm espesor.
2. Hojas de maíz de la variedad Tlalqueño. Las hojas fueron muestreadas del Campo Experimental de la Universidad de Chapingo, ubicado en el municipio de Ziracuaretiro, Mich.

En la figura 7.5 se observan ambas fuentes de celulosa, las astillas de eucalipto y las hojas de maíz.



Figura 7.5. Fuentes de celulosa (a) astillas de eucalipto (b) hojas de maíz.

7.2 Extracción de la celulosa

7.2.1 Pulpeo kraft

Se usó el método de pulpeo Kraft, donde la finalidad fue preservar la mayor cantidad de celulosa y hemicelulosa. Inicialmente, se determinó el porcentaje de humedad en la materia prima: astillas de eucalipto y hojas de maíz. Posteriormente se tituló el licor blanco y se cuantificó la concentración del hidróxido, sulfuro de sodio y del carbonato de sodio. De esta manera, conociendo los datos anteriores se calculó el álcali activo, álcali total, álcali efectivo, el % de sulfidez y el % de actividad y con base en el % de humedad de la materia prima, se determinó el volumen a utilizar del licor blanco y del licor negro diluido.

Para la obtención de ambas celulosas, se procedió de la siguiente manera:

1. Extracción de la celulosa del *Eucalyptus saligna*. La madera del eucalipto se redujo a astillas de $\frac{3}{4}$ " de largo por $\frac{1}{2}$ " de ancho por 5 mm espesor. Las astillas de eucalipto se sometieron al pulpeo Kraft, para la digestión se utilizaron 300 g de astilla, la relación de baño fue de 4:1, la sulfidez del licor blanco 23.8 %, el álcali activo de 82 % y la temperatura máxima de 160°C. Se usó un digestor con capacidad de 5 litros en donde se empacaron las astillas, el licor blanco y el licor negro diluido. Se llevó a calentamiento a 120°C y estando la presión en 3 kg/cm², se detuvo el calentamiento y se purgó hasta 1 kg/cm². Nuevamente se llevó a 155°C por un tiempo de 30 minutos, correspondiendo a la etapa de impregnación. Después de este tiempo se incrementó la temperatura a 160°C manteniéndose durante 2 h, ésta etapa corresponde a la de cocimiento. Finalizado el cocimiento, se recuperó la pulpa en un recipiente, decantándose el licor negro residual para un análisis posterior. La pulpa se lavó con agua en repetidas ocasiones a través de un tamiz de malla cerrada hasta eliminar el licor negro residual.
2. Extracción de celulosa de hojas de maíz. Se usó la variedad tlalqueño. Las condiciones fueron las siguientes: 300 g de la muestra, relación de baño 6:1, sulfidez de licor blanco 23.8 %, álcali activo 82 % y temperatura máxima de 160°C.

Ambas pulpas se colectaron en una bolsa limpia previamente pesada. Se pesaron y se les determinó el porcentaje de rendimiento Norma T 24 om-93, el porcentaje de humedad Norma T 412 om-94 y el no. de Kappa Norma T 236 om-99 [TAPPI, 2000].

La pulpa Kraft obtenida se colocó en un desintegrador (hidrapulper) por espacio de un minuto, seguido del depurado de la pulpa en una platina de 0.15" en donde al mismo tiempo fue lavada. Posteriormente se centrifugó para eliminar el exceso de agua y se ho-

mogenizó, quedando lista para un análisis de % humedad y no. Kappa. En la figura 7.6 se aprecia el proceso térmico alcalino así como parte del tratamiento previo al blanqueo con el hidrapulper.



Figura 7.6. Secuencia que muestra la digestión kraft.

7.2.2 Proceso de blanqueo

El blanqueo, tuvo como finalidad eliminar las impurezas por oxidación. En condiciones apropiadas, la celulosa ni se oxida ni se clora, por lo cual este método resulta práctico y seguro, en donde se forma clorolignina y esta es eliminada de la pulpa por medio de lavados previamente por disolución alcalina.

La técnica de blanqueo consistió en cuatro etapas: dióxido de cloro, extracción alcalina, hipoclorito y peróxido (CD/E/H/P). En la siguiente ilustración 7.7, se muestra un ejemplo de una de las etapas de blanqueo.



Figura 7.7. Esquema que ilustra las etapas del blanqueo.

7.3 Caracterización de las celulosas

7.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización morfológica de las celulosas se realizó mediante SEM utilizando un equipo Bruker JSM-6400 Scanning-Microscope.

7.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización estructural por FTIR de la celulosa obtenida a partir de cada una de las fuentes, se realizó a través de un equipo Bruker Modelo Tensor 27, en un intervalo en la región de infrarrojo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), a su vez se determinó un comparativo con celulosa comercial marca Alphacel (Cellulose non nutritive, No. Catálogo 900453).

7.3.3 Difracción por Rayos X (DRX)

El análisis de DRX se realizó en un equipo Siemens D5000 X-Ray Diffractometer.

7.3.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

El análisis de TGA se llevó a cabo con un equipo TGA/SDTA Mettler Toledo 851, bajo una atmósfera inerte con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

7.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento térmico de las celulosas mediante DSC se realizó en un equipo DSC 822 Mettler Toledo, en una atmósfera de argón.

7.4 Mezcla de celulosas y caracterización de la película

Por separado, se preparó una disolución ácida en HCl al 70 % de las dos fuentes de celulosa, se mezclaron in situ y se depositó una cantidad de muestra en un portaobjetos para formar una película, posteriormente se llevó a secado directo en la estufa a 50°C durante 24 h. La caracterización morfológica sólo estuvo basada en análisis de SEM.

7.5 Síntesis de nanopartículas

- (a) Proceso de Emulsión Inversa. Se requirió de un reactor de vidrio de 500 ml y de un Agitador Stirrer BDC 2002 Compact Digital con aspas de vidrio, la temperatura de reacción fue de 55°C a una velocidad de agitación de 600 rpm, ver figura 7.8. Se prepararon la fase continua (acuosa) con la celulosa en una disolución ácida con HCl al 70 % y la discontinua (hexano, 100 ml) con SPAN 80 y 85 como emulsificantes. La fase discontinua se puso en agitación a una velocidad constante y se adicionó la continua, se mantuvo la temperatura a $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de 2 h y sin suspender la agitación se dejó enfriar a temperatura ambiente ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$). El producto se lavó con tres volúmenes de acetona, cada uno de 100 ml, con la finalidad de purificar las nanopartículas y eliminar el exceso de los SPAN.

El precipitado se secó en una estufa de secado Isotemp Vacuum Oven Model 2824 Fisher Scientific a 50°C durante 24 horas para eliminar la humedad y el solvente remanente.

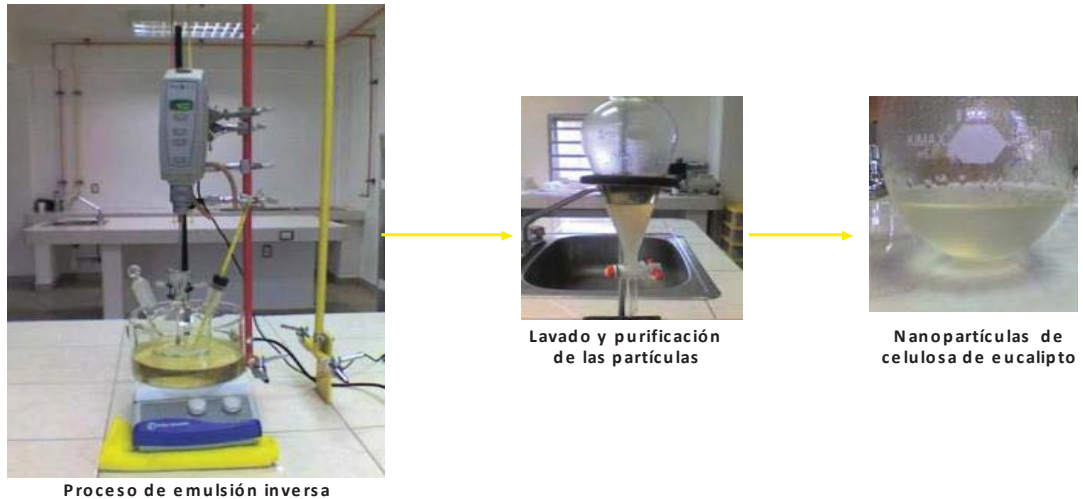


Figura 7.8. Proceso de emulsión inversa.

- (b) Proceso por Ultrasonificación Térmica. Se pesaron 5 g de fibras de celulosa y se transfirieron a 250 ml de una solución de NaOH 5 M a 80°C durante un tiempo de 3 h. La mezcla se filtró y las fibras se lavaron con agua desionizada hasta neutralidad utilizándose una Centrifuga- Refrigerated Model PR-J a 3000 rpm por 15 minuto, ver figura 7.9 . Las fibras se transfirieron a 300 ml de una solución ácida (mezcla de 100 ml de HCl 12.1 N, 300 ml de H₂SO₄ 36 N y 600 ml de agua desionizada) y se ultrasonicó con un equipo Sonics Vibra-Cell Model VCX 130 con punta Model CV18 de acero inoxidable, a 80°C durante 4 h de tratamiento con ciclos de descanso de 3 seg (ciclo 3-3) y una amplitud del 100 %. La mezcla se filtró y nuevamente se lavó a neutralidad con agua desionizada y en cada lavado se centrifugó a 3000 rpm por 15 minutos. Después el producto obtenido se secó en la estufa a 50°C.

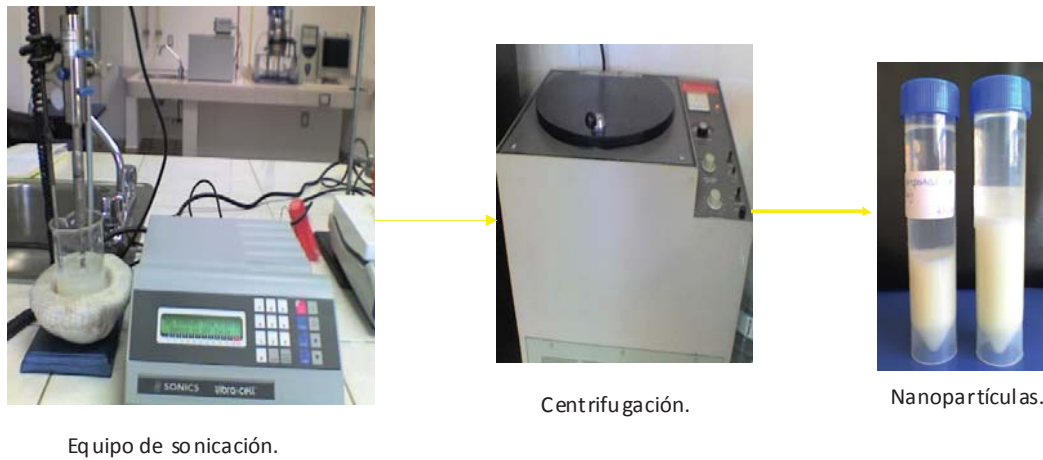


Figura 7.9. Proceso de ultrasonificación térmica.

7.6 Caracterización de las nanopartículas

7.6.1 Determinación de color

La medición de color se determinó en un equipo Color Flex Hunterlab.

7.6.2 Determinación de morfología inicial por Microscopía Óptica

La caracterización morfológica inicial, se realizó por medio de Microscopía Óptica usando un Microscopio marca Zeiss, las observaciones fueron realizadas sobre portaobjetos y usando acetona como agente de dispersión.

7.6.3 Determinación de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido

Para la caracterización morfológica por SEM se usó un Microscopio XLDESEM (Phillips), provisto con un microanalizador EDS.

7.6.4 Determinación de distribución de tamaño de partícula

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Zetasizer Nano Series de Malvern Instruments, modelo Nano Sizer, por difracción de luz. Se prepararon disoluciones en una proporción de 0.1 m/l de las nanopartículas en acetona como agente de dispersión.

7.6.5 Determinación estructural por Espectroscopia por Transformada de Fourier

Para determinar la caracterización estructural de las nanopartículas derivadas a partir de la celulosa de eucalipto como de las hojas de maíz, la espectroscopía se realizó a través de un equipo Bruker Modelo Tensor 27, en un intervalo en la región de infrarrojo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

7.7 Diseño Experimental

1. Diseño: El diseño experimental fue completamente al azar con dos repeticiones.
2. Arreglo de tratamientos o diseño factorial: 2^2
3. Factores de estudio y tratamientos:
 - (a) Fuentes de celulosa con dos tratamientos: eucalipto y hojas de maíz.
 - (b) Métodos de obtención de nanopartículas: emulsión inversa y ultrasonificación térmica.
4. Variables de respuesta:
 - (a) Rendimiento
 - (b) Color
 - (c) Tamaño de partícula

Se realizó un análisis estadístico ANOVA con pruebas de medias y de rangos múltiples usando el paquete estadístico Statgraphics plus versión 4.0.

CAPITULO 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo al orden que presenta la metodología establecida, en este apartado se indican los resultados obtenidos.

8.1 Materia prima

La determinación del porcentaje de humedad (Norma T 412 om-94) en las astillas del eucalipto y en la hoja de maíz, se encuentra directamente acoplada con la relación de baño y la determinación de la cantidad del licor blanco, consecuentemente del licor negro residual a utilizar en la digestión kraft, de ahí la importancia de calcular primordialmente este parámetro.

Los resultados obtenidos para ambas fuentes de celulosa, se expresan en la tabla 8.1.

Tabla 8.1. Resultados del análisis de humedad en la materia prima

MATERIA PRIMA	% HUMEDAD
Astillas de eucalipto	8.08
Hojas de maíz	7.45

8.2 Extracción de la celulosa

8.2.1 Análisis de la pulpa kraft

Se puede decir que todo material lignocelulósico puede transformarse en pulpa, mediante el proceso de digestión kraft. En este proceso, existen distintas variables que determinan la calidad de la pulpa, entre las cuales se tienen la propia especie y su calidad, así como también la temperatura de cocción, el tiempo de impregnación, el tiempo de cocción, la sulfidez del licor, la relación de baño y la concentración y cantidad del reactivo químico todo esto, respecto a la materia seca.

Finalizada la digestión se presentan otras variables de medición de suma importancia para la valoración de la pulpa Kraft tal como el porcentaje de rendimiento, el número de

Kappa y el porcentaje de humedad. El número de Kappa es uno de los parámetros más importantes en el análisis de la pulpa Kraft dado que si la pulpa va a ser blanqueada, el valor del número de Kappa será un indicativo para fijar la dosificación correcta de los reactivos para el tratamiento de blanqueo.

Para establecer las condiciones del método Kraft se realizaron los análisis correspondientes a los reactivos, por lo que se determinó una relación de baño de 4:1 en el caso de las astillas y de 6:1 para las hojas de maíz, la sulfidez del licor blanco de 23.8 %, álcali activo 82 % y temperatura máxima de 160 °C. En la tabla 8.2 se puede observar los resultados concernientes a la pulpa Kraft obtenida de las astillas del eucalipto y de las hojas de maíz.

Tabla 8.2. Resultados de los análisis a las pulpas de Kraft.

	EUCALIPTO	HOJA DE MAÍZ
% de humedad Norma T-412 om 94	83.98	89.56
% de rendimiento Norma T-240 om 93	40.73	32.26
No. Kappa Norma T-236 cm 85	10.97	26.23
Peso total de la pulpa g	701	570

Por lo general, el % de rendimiento esperado en la madera se encuentra dentro del rango del 40-50% dependiendo de la especie y de la calidad de la especie [Hon y Shiraishi, 2001] [O dian, 2004] y el estimado para las hojas de maíz entre el 27-37% [Amador y Buschini, 2000]. El rendimiento obtenido en cuanto a la pulpa Kraft proveniente de las astillas de eucalipto fue ligeramente mayor en lo reportado con otras pulpas obtenidas de otras fuentes ligno-celulósicas tal es el caso del encino rojo, en donde se ha reportado un 37.45 %, el encino blanco 41.5 % [Gabriel, 2007]. En lo que respecta a la pulpa Kraft de las hojas de maíz se obtuvo un porcentaje menor, sin embargo sigue siendo una materia prima alternativa en la obtención de celulosa. El rendimiento de la pulpa Kraft esta altamente correlacionado con el contenido de celulosa y ha sido muy usado como una alternativa en los programas para desarrollo de plantaciones. El valor obtenido para el no. de Kappa en el caso del eucalipto fue de 10.97 siendo menor al reportado para el encino blanco (19.1) y para el encino rojo (22.72) y para maíz de 26.63, valor que se encuentra muy cercano a los reportados de la madera de encino, madera que presenta también un tamaño de fibra corta al igual que la madera del eucalipto. En la figura 8.10 podemos observar a las fuentes de celulosa después de haber finalizado el tratamiento térmico alcalino.

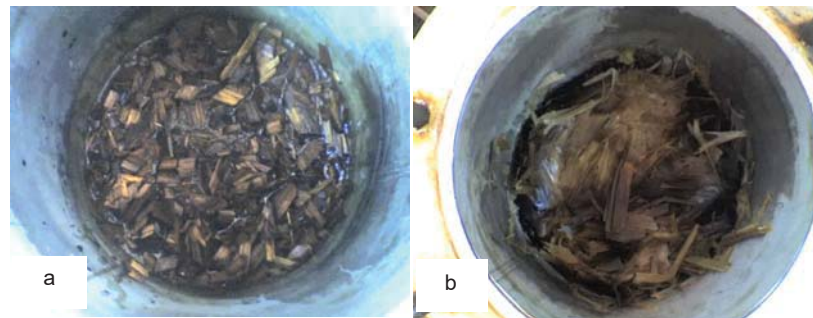


Figura 8.10. Materia prima después de haber finalizado la digestión, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.

En la figura 8.11 se muestran las pulpas de las dos fuentes de celulosa antes de iniciar el proceso de blanqueo, después de ser lavadas con agua para eliminar el exceso de licor negro residual.

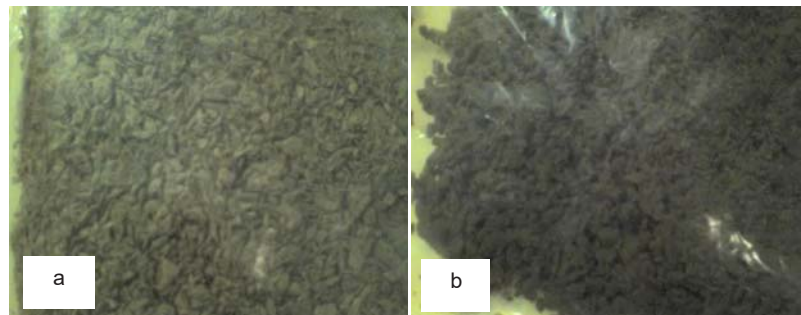


Figura 8.11. Pulpas Kraft previas al proceso de blanqueo, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.

8.2.2 Proceso de blanqueo

Para el blanqueo de la pulpa Kraft de eucalipto se realizó una secuencia completa y doble tratamiento de hipoclorito y de peróxido quedando por tanto CD/E/H/P/H/P; para el blanqueo de la pulpa Kraft de hoja de maíz se utilizaron dos secuencias completas del proceso de blanqueo. En la siguiente figura se muestran las celulosas después de finalizado el tratamiento de blanqueo 8.12.

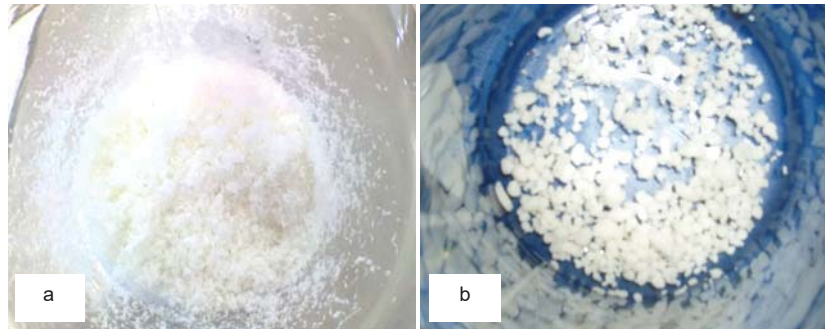


Figura 8.12. Celulosas después del proceso de blanqueo, (a) eucalipto (b) hoja de maíz.

8.3 Caracterización de las celulosas

8.3.1 Caracterización morfológica por SEM

Inicialmente se determinó la morfología en las fibras del eucalipto y en las correspondientes a la hoja del maíz. Las observaciones se realizaron tanto en fibras sólidas como en hidrólisis ácida. En la figura 8.13 correspondiente a la celulosa de eucalipto, podemos observar que en (a1) se aprecia una formación fibrosa de espesores homogéneos de 1 micra aproximadamente, en (a2) aumentos de 5000x . Las fibras de la celulosa de maíz, ver figura 8.14 en (b1) presenta una formación fibrosa más heterogénea en donde los espesores no son completamente elucidados a mayores acercamientos (b2) .

Adicional a lo anterior en la celulosa de maíz se encuentran partículas amorfas disgregadas de la matriz continua, la cual existe como superficie rugosa y cuyas fibras de menor tamaño no presentan continuidad identificable.

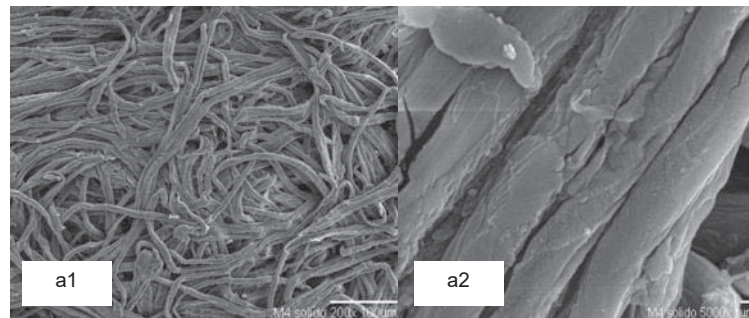


Figura 8.13. SEM de fibras de celulosa de eucalipto.

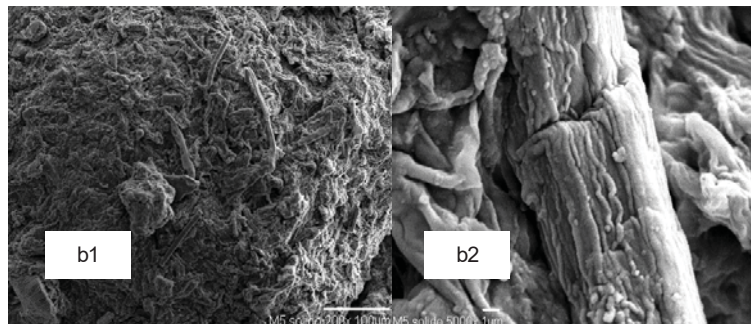


Figura 8.14. SEM de fibras de celulosa de hoja de maíz.

La micrografía observada en la figura 8.15 presenta a la celulosa de eucalipto y de hoja de maíz posterior a un proceso de disolución en medio ácido, ver figura 8.16. A partir de este tratamiento se puede advertir un efecto disolutivo mayor sobre algunas fibras de celulosa de maíz (b1), lo cual crea una fase de continuidad interfibril. Un hecho de naturaleza similar pero en menor proporción se observa en la figura b1.

Por el contrario las fibras de celulosa de eucalipto, permanecieron altamente estables ante la acidificación, sin mayor disolución de la matriz (a1). Sin embargo es identificable la modificación superficial de algunas de las fibras (a3), donde un proceso de remoción secundaria de moléculas de celulosa de eucalipto generó reordenamientos hacia la formación de estructuras cristalinas de geometría definida (a2), esto es propio de un proceso de eva-

poración lenta del solvente, donde las moléculas obtienen las condiciones necesarias para su reordenamiento.

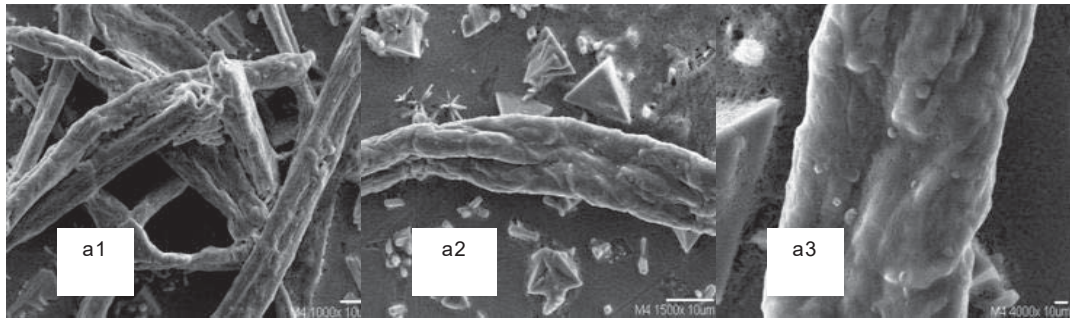


Figura 8.15. SEM celulosa de eucalipto pretratada con HCl 70 %.

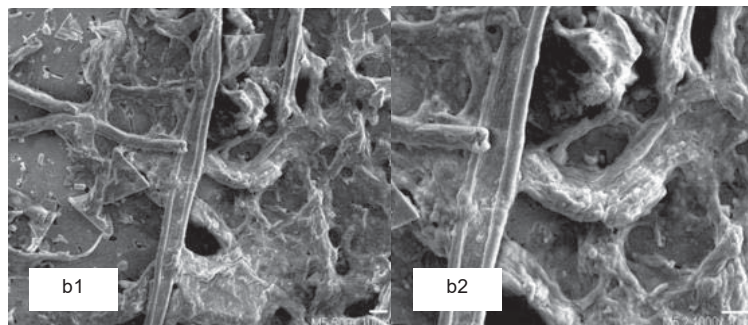


Figura 8.16. SEM de celulosa de hoja de maíz pretratada con HCl 70 %.

8.3.2 Caracterización estructural por FTIR

En la figura 8.17, se muestran los resultados de FTIR de la celulosa tanto de eucalipto como la de hoja de maíz y también a la par un comparativo con una celulosa de marca comercial Alphacel, en donde se pueden identificar las vibraciones características de los grupos funcionales correspondientes a la estructura molecular de la celulosa. Se puede

observar que a 3341 cm^{-1} , encontramos la banda con vibración de tensión simétrica (vs) característico del -OH mostrando mayor intensidad en la celulosa de eucalipto, lo cual se debe a los grupos hidroxilos libres o a la limitada formación de interacciones inter o intramoleculares de los grupos hidroxilos, por lo que se asume la presencia de regiones amorfas en la celulosa de eucalipto [Tetsuo, 1997].

La vibración de tensión correspondiente al estiramiento del grupo CH y CH_2 se manifiesta a 2886 cm^{-1} para el caso de la celulosa comercial y la de eucalipto, para la hoja de maíz se presenta a longitudes mayores (2910 cm^{-1}). En la región de $1427\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ se localiza la banda con vibración de deformación de los mismos grupos. Finalmente se hace evidente en 1158 cm^{-1} la banda de vibración de estiramiento del enlace C-O y C-C característico de las unidades de D-glucosa. Además a 1033 cm^{-1} se puede apreciar notablemente la vibración de tensión simétrica de ambos enlaces lográndose manifestar con más intensidad para la celulosa de eucalipto a 1043 cm^{-1} . En base a lo anterior se pudo identificar la estructura correspondiente a la celulosa y la pureza de la misma.

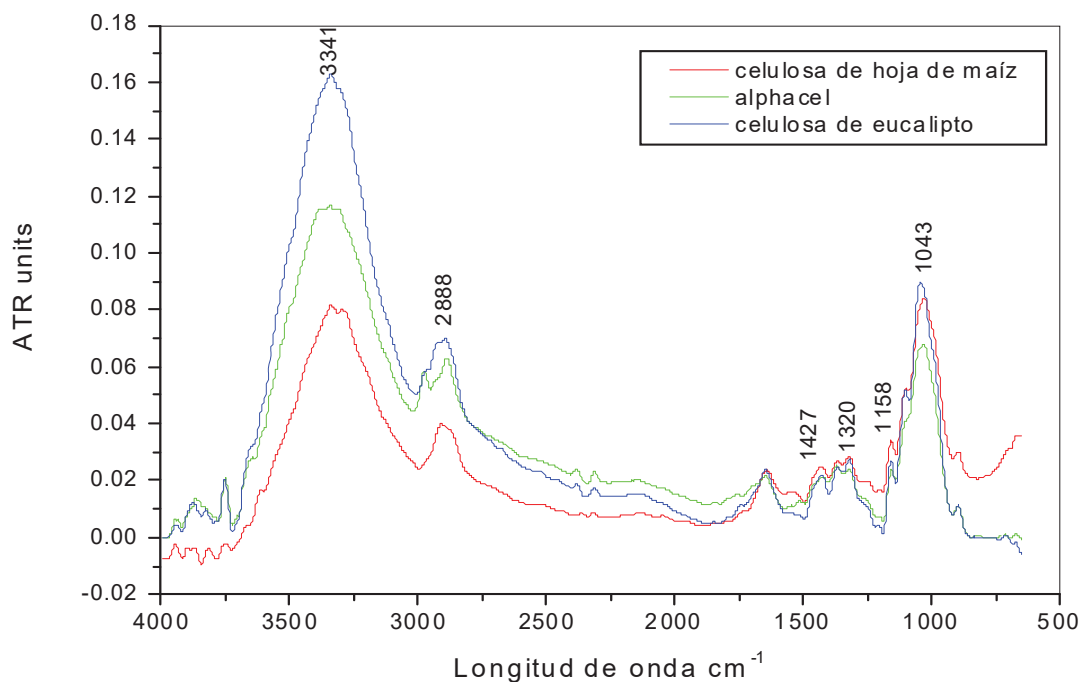


Figura 8.17. Espectroscopia por FTIR de las celulosas, comparadas con celulosa de marca comercial.

Estudios precedentes de Marchessault-Liang, 1960 y O'Connor-Nelson, 1964; han definido las bandas características de la celulosa cristalizada tipo I y II, tabla 8.3. Compa-

Tabla 8.3. Frecuencias características del espectro de infrarrojo de polisacáridos cristalinos según Marchessault R. H. y O'Connor R. T.

FREC. cm^{-1}	ASIGNACIÓN	COMPONENTE
3348	Tensión -OH puentes de Hidrógeno intramol.	Celulosa II
3440	Tensión -OH puentes de Hidrógeno intramol.	Celulosa II
3405	Tensión -OH puentes de Hidrógeno intermol.	Celulosa I
3350	Tensión -OH puentes de Hidrógeno intermol.	Celulosa I y II
3275	?	Celulosa I
3175	Tensión -OH puentes de Hidrógeno intermol.	Celulosa II
2981	?	Celulosa II
2970	Tensión CH	Celulosa I y II
2945	Tensión CH	Cel. I (2945), Cel. II (2955)
2933	Tensión asimétrica CH_2	Celulosa II
2900	Tensión CH	Celulosa I y II
2891	Tensión CH	Cel. I (2897), cel. II (2891)
2874	Tensión CH	Celulosa I y II
2853	Tensión asimétrica CH_2	Celulosa I y II
1635	OH del agua absorbida por la celulosa	Cel. I (1430), Cel. II (1420)
1455	Flexión en el plano -OH	Cel. I (1455), Cel. II (1470)
1420	Deformación CH_2	Celulosa I y II
1375	Flexión CH	Celulosa I y II
1335	Flexión en el plano -OH	Cel. I (1336), Cel. II (1335)
1315	Aleteo CH_2	Cel. I (1317), Cel. II (1315)
1278	Flexión CH	Cel. I (1282), Cel. II (1278)
1200	Flexión en el plano -OH?	Cel. I (1205), Cel. II (1200)
1155	Tensión asimétrica del puente C-O-C	Cel. I (1155), Cel. II (1162)
1111	Tensión asimétrica del anillo	Cel. I (1111), Cel. II (1007)
1055	Tensión C-O	Celulosa I y II
1035	Tensión C-O	Celulosa I y II
893	Frecuencia del grupo C_1	Cel. I (893), Cel. II (895)

rando los espectros obtenidos para celulosa de eucalipto y de maíz (Fig 8.17) se observa que ambas están constituidas básicamente por celulosa cristalina II y amorfa, con un contenido despreciable de celulosa cristalizada Tipo I.

De acuerdo a O'Connor-Nelson, 1964; las bandas que definen mayores diferencias entre la celulosa cristalizada tipo II y la celulosa amorfa son las de 1375, 1335 y 1277 cm^{-1} , estas bandas están bien definidas en la celulosa Tipo II, sin embargo en la celulosa amorfa específicamente las señales a 1375 y 1277 cm^{-1} son muy débiles. Los resultados de celulosa de eucalipto y maíz muestran picos con mayor intensidad en 1368, 1320 y 1254 cm^{-1} (figura 8.18), lo que indica la presencia predominante de celulosa tipo II a diferencia de la celulosa comercial alphacel, en donde las señales son débiles.

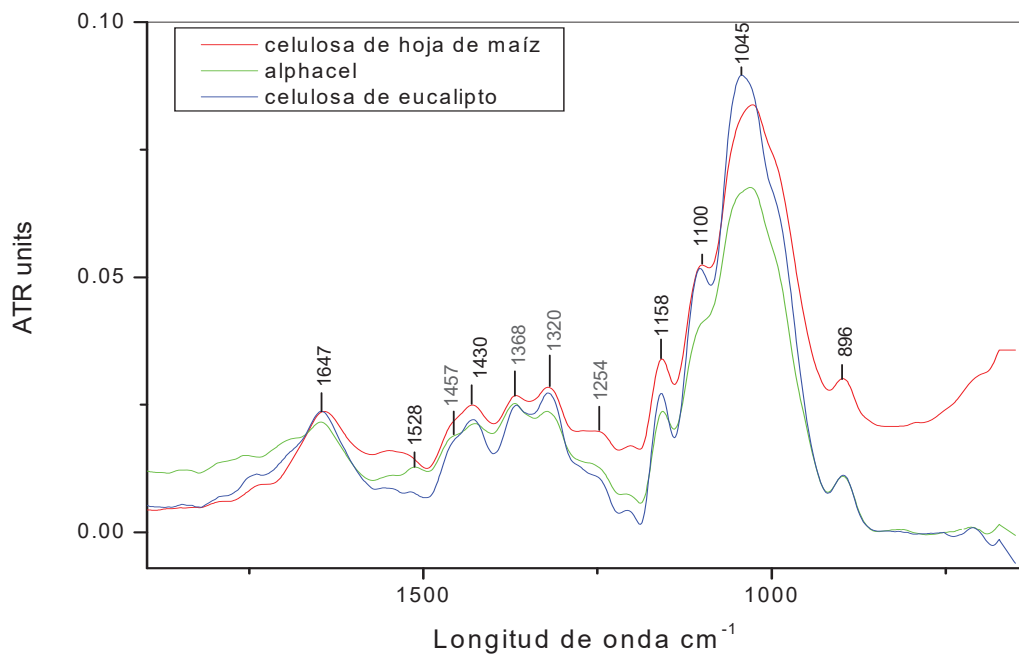


Figura 8.18. Figura a. Ampliación del FTIR de las celulosas.

Así también se pueden observar las bandas a 1430, 1158 y 1100, las cuales indican la presencia de mezclas de celulosa I y II. Sin embargo la presencia de la banda a 896 cm^{-1} , corrobora la presencia en menor cantidad de celulosa tipo I.

En la región comprendida entre $2800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, figura 8.19 (zona aumentada), se observan diferencias a 3341 y 3300 cm^{-1} . Estas bandas son de tensión de los grupos OH, de los puentes hidrógeno intramoleculares presentes en la celulosa tipo II y no en la tipo I. Por lo anterior, la celulosa de eucalipto y de maíz son predominantemente celulosa tipo II, a diferencia de la celulosa alphacel en donde se presentan mayor contenido de celulosa tipo I.

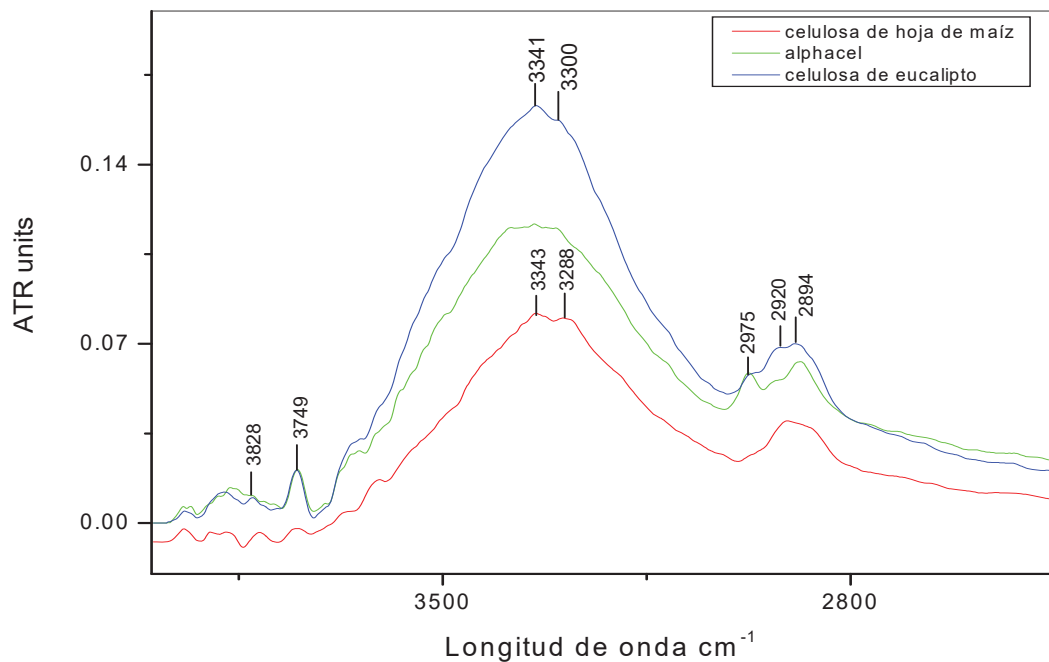


Figura 8.19. Figura b. FTIR, zona aumentada.

8.3.3 Análisis por Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X representa la caracterización de la estructura interna de un cristal, así como el patrón obtenido de Rayos X único para la muestra analizada, que permite la identificación de diferentes formas polimórficas del compuesto. Los resultados arrojados mediante la caracterización estructural, empleando la técnica de DRX proporciona información del tipo de celulosa que se ha obtenido por el proceso kraft a partir de astillas de la madera de eucalipto y hojas de maíz.

En el difractograma, se aprecian los picos característicos de cada muestra, los que son equivalentes a su huella digital, única de cada una de las muestras generadas. En la Figura 8.20, se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de celulosa de eucalipto (línea verde). En este patrón se puede observar claramente un pico de difracción bien definido, el cual está ubicado en un ángulo de 2θ de 22.7° . También se puede apreciar un ensanchamiento en el rango de 2θ entre 13° y 18° , el cual se identifica mediante los

picos ubicados en 15.61° y 17.93° correspondiente al $(C_6H_{10}O_5)_n$ fase identificada con el patrón de referencia número: 00-052-2278. La orientación cristalina del $(C_6H_{10}O_5)_n$ sigue la relación de los polvos y su máxima intensidad se encuentra en la dirección (110). La muestra ubicada en la parte inferior del difractograma, la cual corresponde a la celulosa de maíz, presenta menos cristalinidad.

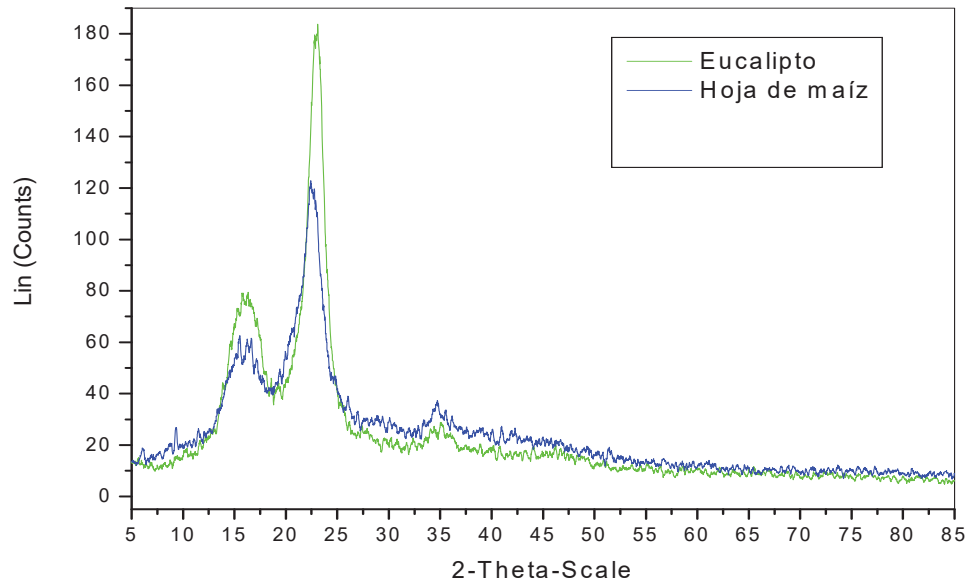


Figura 8.20. Difractograma de la celulosa de eucalipto y hoja de maíz.

8.3.4 Análisis Térmico Gravimétrico

Los termogramas proporcionan información sobre los cambios de masa que experimentan las muestras en función de la temperatura. A partir de ellos, se puede calcular la temperatura de inicio de la degradación (Td) del polímero y el porcentaje de masa perdida, en función de la transformación que se va generando en la muestra durante el calentamiento.

A partir de 40°C a 110°C se observa una pérdida de masa inicial debido al contenido de humedad en los materiales, mostrándose a los 64°C la mayor pérdida de peso para la celulosa de hoja de maíz, mientras que para la celulosa de eucalipto es a 68°C . En el intervalo de temperaturas de 190 a 450°C se lleva a cabo la pérdida de masa principal

para celulosa de eucalipto en un 78.5% y en el intervalo de 159°C-449°C para celulosa de maíz con una pérdida de masa del 59.3%, lo anterior como consecuencia del proceso de combustión de la celulosa y estos resultados corroboran el análisis por DSC, ver tabla 8.4.

La temperatura a la cual se registró la mayor pérdida de masa para celulosa de eucalipto se observa a 350°C y para celulosa de maíz a 310°C, estos resultados indican que la celulosa de eucalipto presenta mayor estabilidad térmica que la celulosa de maíz, este comportamiento corrobora la estructura más compacta y ordenada en la celulosa de eucalipto.

A partir de los 360°C la pérdida de masa continúa pero con un gradiente inferior. En general el comportamiento durante la degradación es similar en los dos tipos de celulosa ya que el constituyente químico básico de las muestras, es celulosa.

Tabla 8.4. Transiciones térmicas de las celulosas

	T ⁰ C	D _p	D _T
Celulosa de maíz	64 ⁰ C	250 ⁰ C	310 ⁰ C
Celulosa de eucalipto	68 ⁰ C	310 ⁰ C	350 ⁰ C

8.3.5 Comportamiento térmico por DSC

En la figura 8.21 se muestra el termograma DSC representativo de celulosa eucalipto y de hojas de maíz hasta 450°C. Estos termogramas proporcionan información sobre la temperatura inicial de degradación (Td) así como de las condiciones de temperatura (Tdmax) y flujo de calor máximo por unidad de masa (Qdmax), correspondientes al máximo de la curva.

Para las dos muestras los termogramas presentan un pico endotérmico, correspondiente a la absorción de energía del proceso de desorción de agua, debido al carácter higroscópico de las celulosas.

La tabla 8.5 muestra las temperaturas de degradación de las celulosas de eucalipto y maíz.

Tabla 8.5. Temperaturas de degradación de las celulosas.

CELULOSA	Td ⁰ C	Tdmax ⁰ C	Qdmax mW/mg
Eucalipto	310	420	1.5
Maíz	250	450	6

Los resultados indican que la celulosa de eucalipto presenta una estabilidad térmica superior, ya que la temperatura de inicio de degradación es 60^o C superior a la celulosa de la hoja de maíz.

Este comportamiento se puede relacionar con el grado de cristalinidad y orientación de las fibras. El mayor grado de orientación molecular de la celulosa de eucalipto respecto a la de maíz mejora el comportamiento térmico de la misma. Los valores del flujo de calor máximo corroboran el mismo comportamiento, con un mayor desprendimiento de calor para la celulosa de maíz, debido a que su estructura menos cristalina y ordenada, facilita el proceso de degradación. Estos resultados coinciden con los reportados por [Yang et al., 2007] y con los resultados obtenidos por DRX y FTIR.

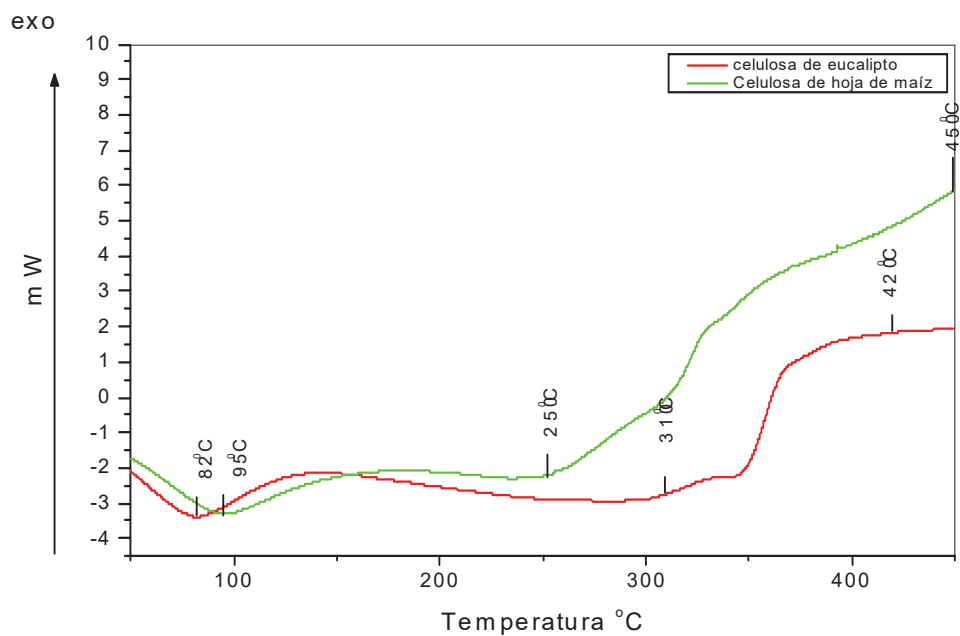


Figura 8.21. Calorimetría Diferencial de Barrido de las celulosas de eucalipto y de hoja de maíz.

8.4 Mezcla de celulosas

Respecto al análisis morfológico por SEM de la película de celulosa, en la figura 8.22, en (a1) se pueden apreciar las fibras de mayor tamaño de la celulosa del eucalipto y en

forma más disolutiva las pertenecientes a la hoja de maíz, lo cual se corrobora en (a2) observándose definida y detalladamente las fibras de la hoja de maíz de menor tamaño y sin mostrar una continuidad propia, mostrando un aspecto interfibril y se destaca en la parte central de la micrografía una fibra más larga y de superficie lisa particular de la celulosa del eucalipto.

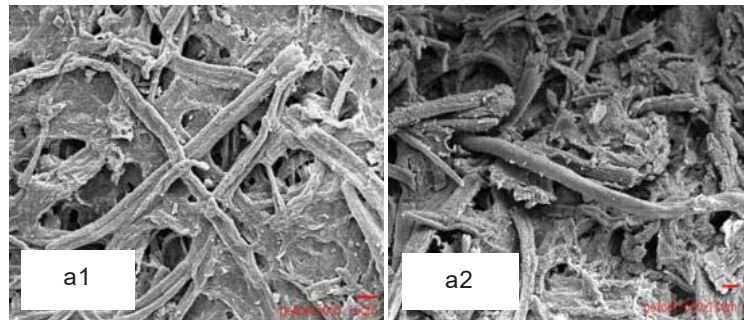


Figura 8.22. SEM de la película de celulosa a 500X.

En observaciones a 1000X, ver figura 8.23, la micrografía (b1) presenta un acercamiento de (a2), en donde se observa notoriamente las características morfológicas de las fibras celulósicas, reproduciéndose en las micrografías en (b2) y (b3).

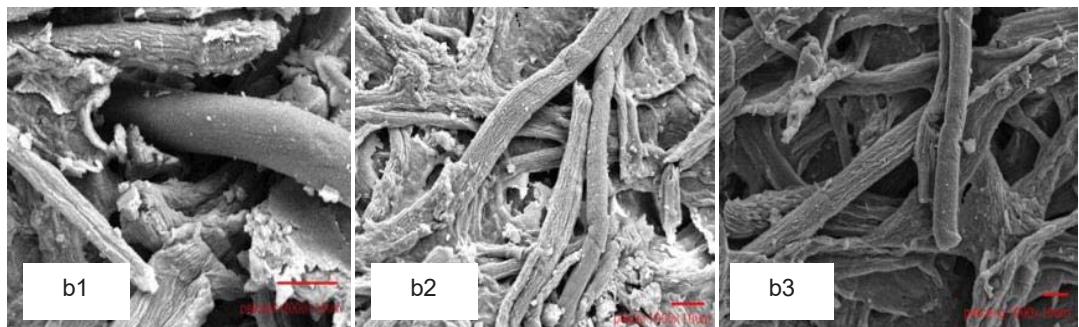


Figura 8.23. SEM de la película de celulosa a 1000X.

8.5 Síntesis de nanopartículas

En lo que respecta a la síntesis de nanopartículas por emulsión inversa tanto de la celulosa de eucalipto como de la hoja de maíz, ver figura 8.24, se pueden apreciar de un aspecto polvoso de color blanco, presentando una tonalidad mucho más blanca en el caso de las partículas de eucalipto que en las obtenidas de hoja de maíz, lo cual se pudo confirmar por medio de la determinación de color.

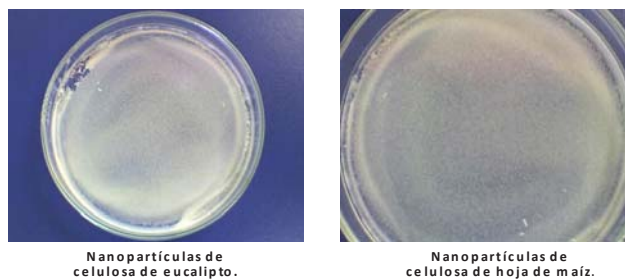


Figura 8.24. Nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.

En la tabla 8.6 se concentran los resultados del % de Rendimiento, a la par con el proceso alternativo de obtención de las partículas, en donde se observa que el mayor rendimiento que se obtuvo fue por el proceso de ultrasonicación térmica en ambas fuentes de celulosa.

Tabla 8.6. Determinación del porcentaje de rendimiento.

CELULOSA	PROCESO	% RENDIMIENTO
Eucalipto	Emulsión inversa	24.27
Eucalipto	Ultrasonicación térmica	47.78
Hoja de maíz	Emulsión inversa	25.20
Hoja de maíz	Ultrasonicación térmica	52.30

8.6 Caracterización de las nanopartículas

8.6.1 Análisis previo de las partículas por Microscopía Óptica

El primer análisis superficial de las partículas de celulosa se realizó mediante imágenes obtenidas por microscopía óptica (OM). Así, las imágenes de la figura 8.25 muestran las superficies correspondientes a una zona representativa de una dilución de partículas de celulosa de eucalipto en acetona y que observadas a 10x se aprecian aglomerados en dispersiones complejas y que para un mejor detalle de visualización se amplificó un área (a), en donde se logra observar una dispersión moderada de éstos presentando una forma esférica bien definida, igualmente se puede observar que no existe mucha polidispersidad en el tamaño de las agrupaciones.

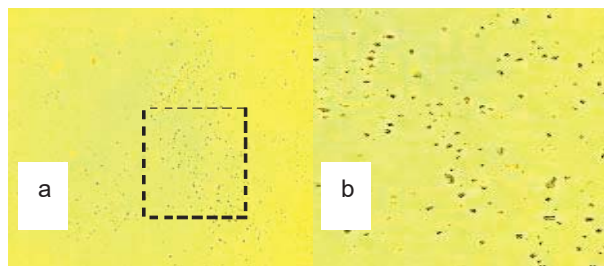


Figura 8.25. Microscopía óptica 10X: (a) partículas de celulosa de eucalipto, (b) Ampliación del recuadro en a.

Al incrementarse el objetivo a 40 y 100x, fue posible determinar de manera más definida la presencia de aglomerados de partículas. En la figura 8.26, con 1000 aumentos se visualiza con mayor detalle y es posible advertir que en su mayoría, las agrupaciones de las partículas son de forma esférica y se puede apreciar que se encuentran más disgregadas (a). Amplificando un área (b) se puede observar la distribución que presentan los aglomerados, por lo cual es necesario realizar una mayor dilución para lograr una separación de partículas individuales y de esta manera poder establecer un rango promedio en los tamaños de las partículas, el cual correspondería a un análisis de SEM.

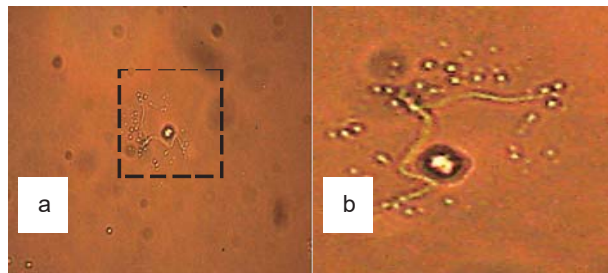


Figura 8.26. Microscopía óptica 100X: (a) partículas de celulosa de eucalipto, (b) ampliación del recuadro en a.

En lo que respecta al análisis superficial de las partículas obtenidas de la celulosa de la hoja de maíz mediante OM también se observa una presencia de aglomerados. En la figura 8.27, se muestra la superficie correspondiente a una visualización en 100x de una muestra de partículas disueltas en acetona, apreciándose agrupaciones de forma esférica, bien definidas y con una dispersión moderada. En b, se localiza otra área con 1000 aumentos y se logra encontrar un campo con aglomerados mucho más disgregados destacándose de manera más definida su forma esférica.

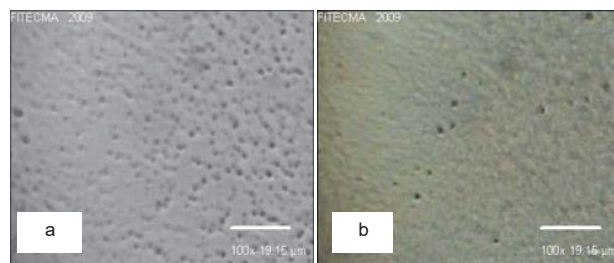


Figura 8.27. Microscopía óptica a 100X de nanopartículas de celulosa de hoja de maíz.

8.6.2 Determinación de color

El método empleado para el análisis de color se basó en la determinación por reflexión de la luz, específicamente en el parámetro "L" que midió el grado de luminosidad, y cuyas medidas varían del 100 para el blanco perfecto y de 0 para designar al color negro. En la tabla 8.7 se registra el grado de luminosidad L de las partículas derivadas tanto de la

celulosa de eucalipto como de la hoja de maíz utilizando los dos procesos de obtención, emulsión y ultrasonicación.

Tabla 8.7. Medición del grado de luminosidad en las nanopartículas

NANOPARTICULAS	L
Celulosa eucalipto, emulsión inversa	84.91
Celulosa de eucalipto, ultrasonicación	79.03
Celulosa de hoja de maíz, emulsión inversa	70.74
Celulosa de hoja de maíz, ultrasonicación	82.89

De acuerdo a los resultados expresados en la tabla, se obtuvo mayor grado de blancura en las partículas de celulosa de eucalipto al utilizar la metodología por emulsión inversa que por ultrasonicación térmica; sin embargo no fue el mismo caso para las de hoja de maíz, donde se visualiza un efecto importante tanto de la técnica como del proceso de purificación. No obstante, los grados de blancura obtenidos por ambas técnicas son considerados como bastante aceptables para una aplicación futura de adsorción de colorantes o de contaminantes.

8.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización mediante SEM muestra la presencia de partículas de un tamaño promedio de 38.6 nm, esto se puede apreciar en la figura 8.28. Esto corrobora que los aglomerados observados en las imágenes obtenidas en OM corresponden a aglomerados de nanopartículas. Así también es importante observar la alta homogeneidad en la distribución de tamaños obtenidas. Esta particularidad es importante ya que las características de determinados productos dependen fundamentalmente del tamaño de las partículas o la superficie de cada partícula individual, del material base o la materia prima empleada. Para mejorar la rentabilidad de un proceso o la calidad del producto es necesario realizar medidas cuantitativas del tamaño de partícula, considerado como un parámetro esencial para la determinación de la calidad y desempeño del material.

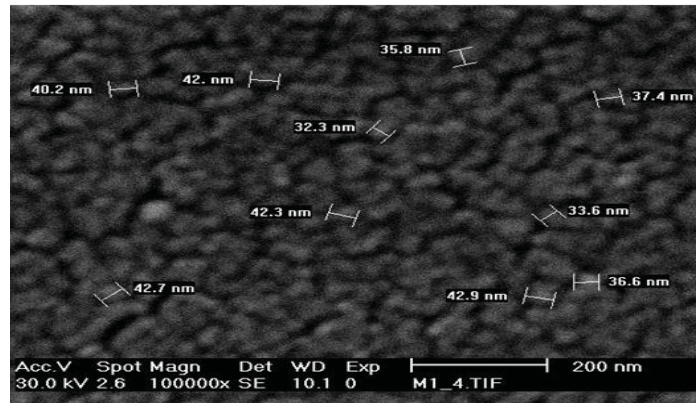


Figura 8.28. SEM de nanopartículas de celulosa de eucalipto obtenidas por emulsión inversa.

En las micrografías correspondientes a las partículas obtenidas de celulosa de hoja de maíz por el método de emulsión inversa se pueden apreciar a 20000X una alta polidispersidad a diferencia de las obtenidas con eucalipto por el mismo método, ver figura 8.29. El proceso de emulsión inversa requiere de una alta precisión de desempeño, ya que la velocidad de agitación y tiempo tienen un efecto directamente en la distribución de tamaño de partícula.

Las partículas presentan tamaños desde 30 nm hasta 200 nm con un promedio de 112 nm. Lo anterior se advierte por la limitada disgregación que se logró en la preparación de la muestra para su análisis. Sin embargo la micrografía a 40000X denota la presencia de aglomerados de partículas de forma esférica bien definidas, por lo que las partículas de manera aislada presentan tamaños mucho menores y similares a los obtenidos para eucalipto.

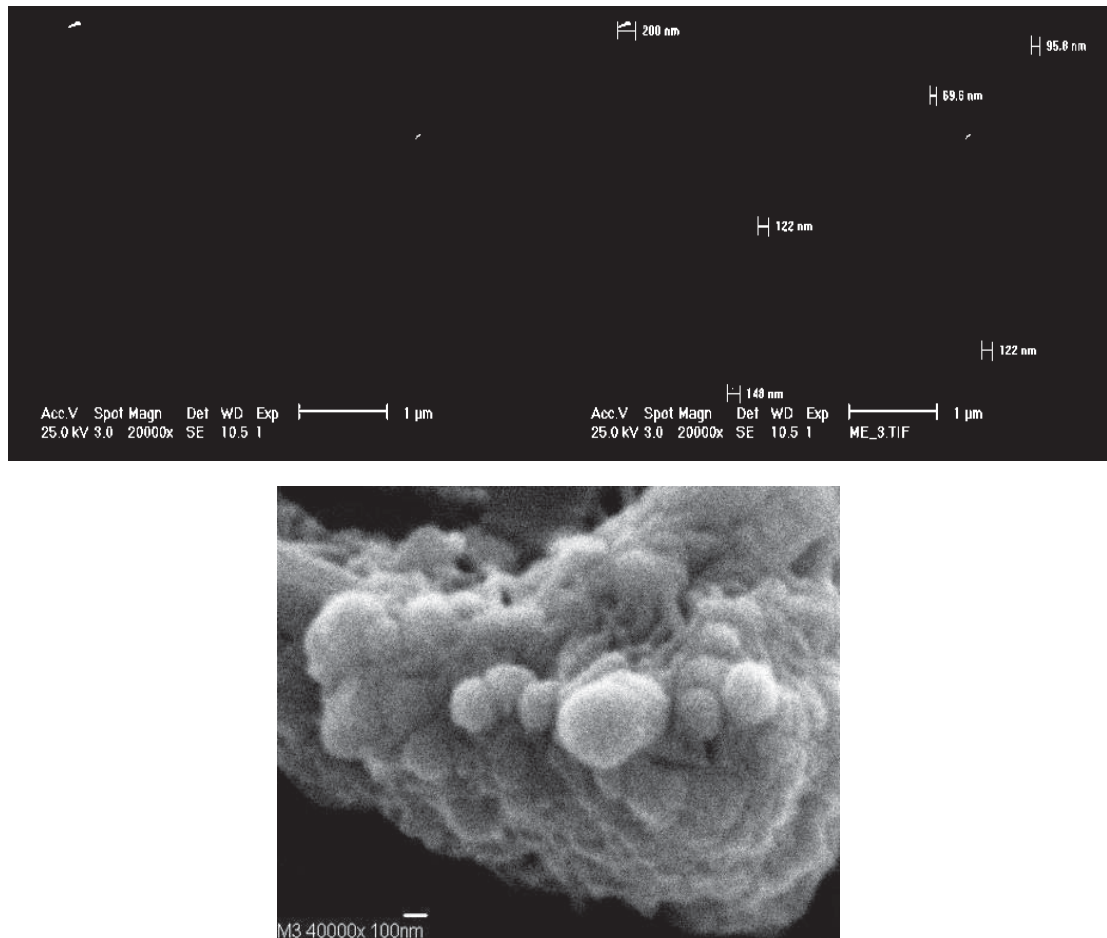


Figura 8.29. SEM de partículas de celulosa de hoja de maíz obtenidas por emulsión inversa.

En la figura ??, las micrografías a1 y a2 presentan nanopartículas de eucalipto obtenidas por ultrasonificación térmica, se observa que las nanopartículas presentan tamaños medibles a esta escala en un intervalo de 69.6 nm a 95.8 nm con un promedio de 81 nm con baja polidispersidad, a diferencia de las obtenidas por emulsión inversa (figura 8.28), en este proceso se obtuvieron nanopartículas de mayor tamaño y menor definición en su morfología.

A mayores aumentos b1 y b2 (Figura 8.30) se aprecian nuevamente agregados. La formación de más agregados de mayor tamaño por coalescencia de partículas se lleva a cabo en el proceso de ultrasonificación, esto debido a que en la interfase partícula-partícula no exis-

ten compuestos ajenos al sistema que generen una repulsión o impidan el acercamiento; por el contrario en las partículas generadas por emulsión inversa, alrededor de éstas se presenta una “película” formada por el surfactante que genera una interfase partícula-partícula que promueve la disgregación de ambas.

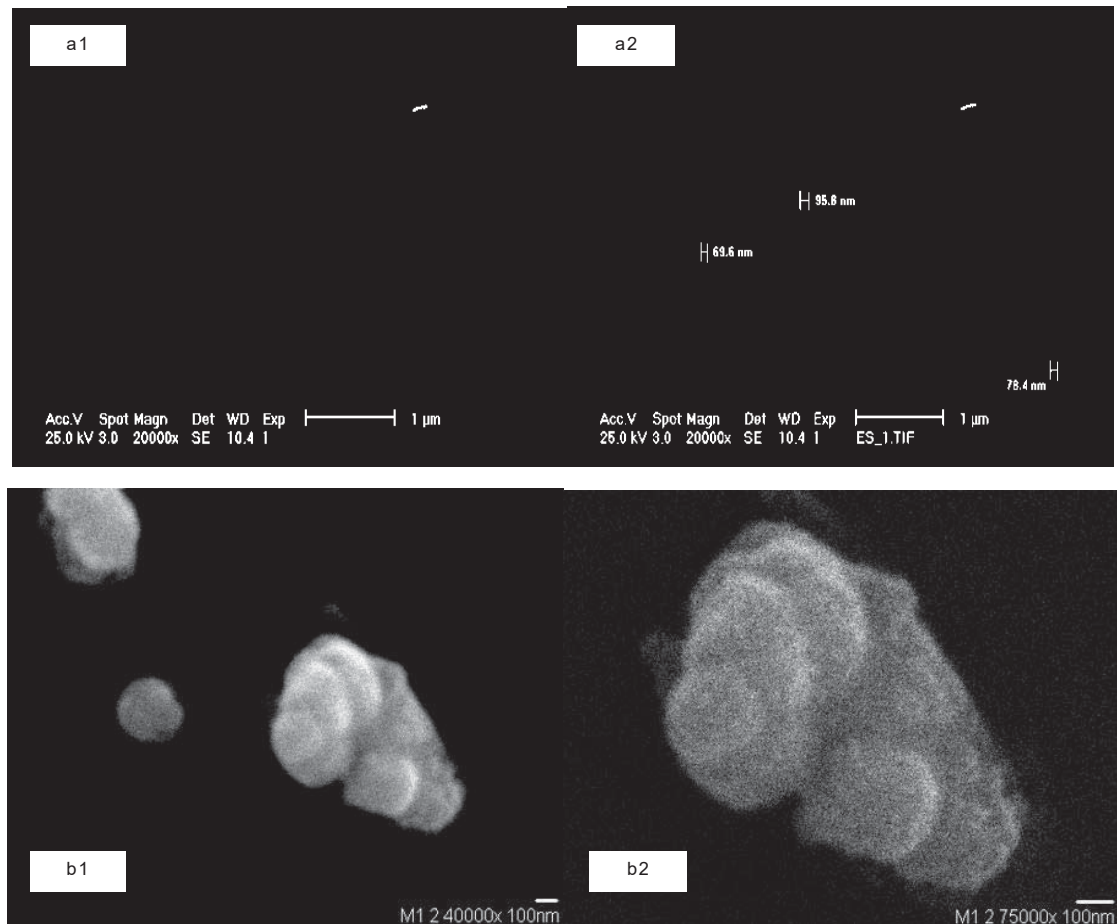


Figura 8.30. SEM de nanopartículas de celulosa de eucalipto obtenidas por ultrasonicación.

En el método de ultrasonicación, figura 8.31 para celulosa de maíz se observa que las partículas obtenidas en a1 y a2 y la formación de agregados en b1 y b2, presentan una morfología heterogénea, formación de lamelas y formas esféricas, contrario a las nanopartículas de eucalipto obtenidas por este mismo proceso.

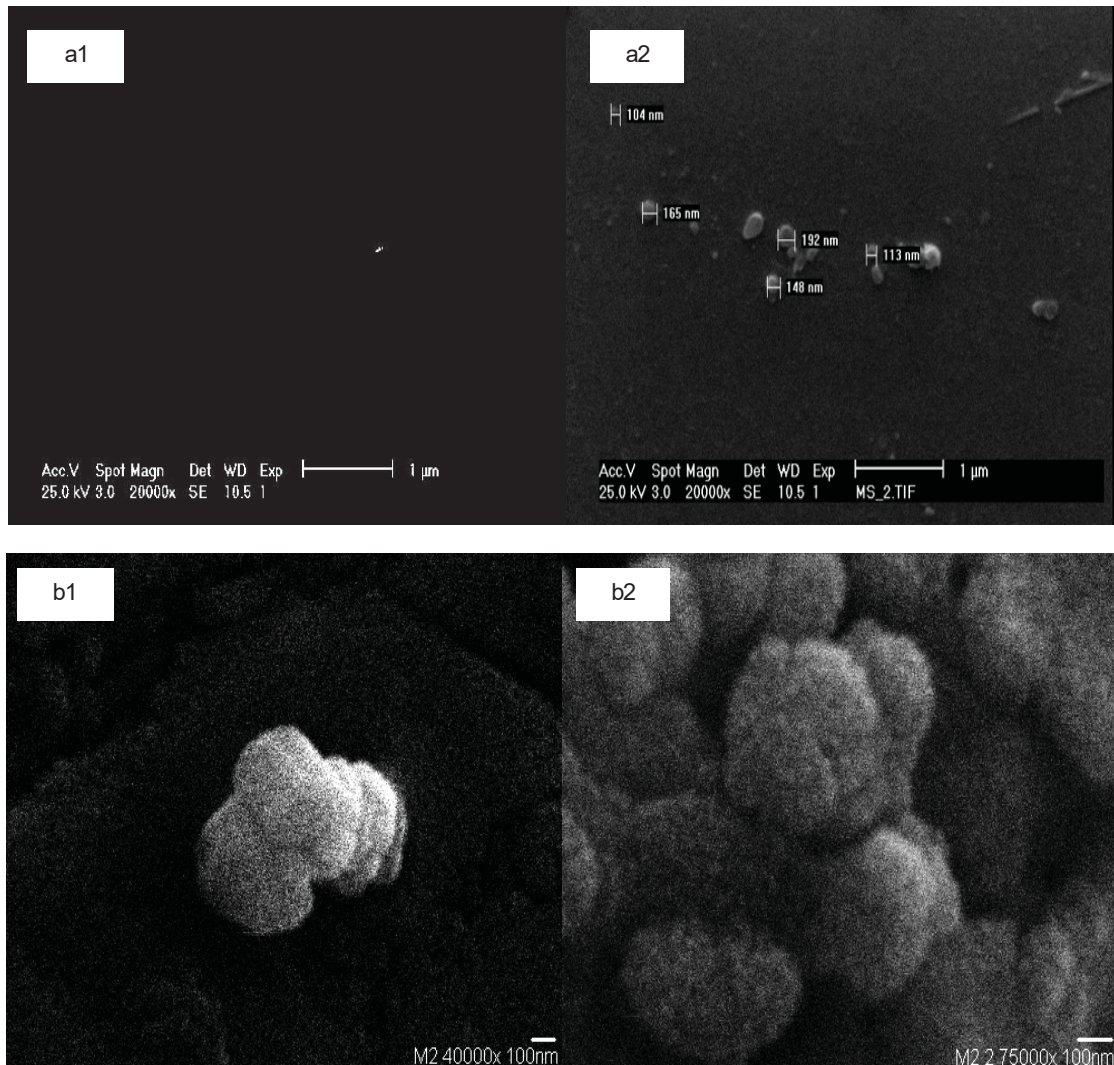


Figura 8.31. SEM de partículas de celulosa de hoja de maíz obtenidas por ultrasonicación.

Un mayor ordenamiento molecular logrado por el efecto de transmisión de las vibraciones de ultrasonido a través de un material de mayor densidad como lo es la celulosa de eucalipto generan nanopartículas definidas y homogéneas, por lo que la cristalinidad y por consiguiente la densidad del material son influyentes en la morfología final de las nanopartículas de celulosa.

En referencia a los tamaños de partículas obtenidos por ultrasonicación de celulosa de hoja de maíz el tamaño promedio es de 144 nm, este valor es mucho mayor al obtenido para las nanopartículas de celulosa de eucalipto. Sin embargo los tamaños de las partículas

obtenidas por este método para el caso de ambas celulosas, los promedios están muy por debajo de los reportados en los trabajos realizados por Zhang, et al., 2007, quienes reportan un tamaño promedio de partículas de celulosa comercial de 470 nm.

Hasta el momento y a conocimiento del autor no hay reportes de obtención de nanopartículas de celulosa de hoja de maíz, por ninguno de los dos métodos expuestos en este trabajo.

8.6.4 Distribución de tamaño de partícula

Los resultados de la figura 8.32 corresponden al análisis de distribución de tamaño por volumen de las nanopartículas de eucalipto y hoja de maíz, obtenidas por el proceso de emulsión inversa.

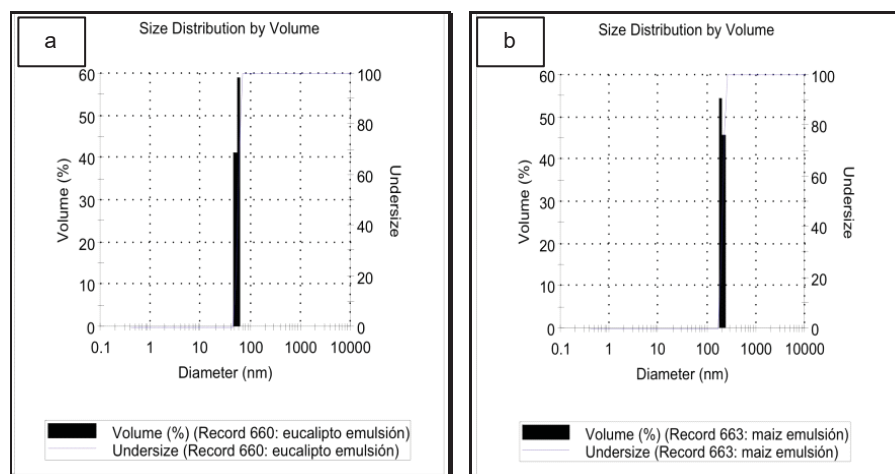


Figura 8.32. Distribución de tamaño por volumen de nanopartículas obtenidas por emulsión inversa, en (a) eucalipto, (b) hoja de maíz.

De acuerdo a esta técnica, las partículas de celulosa de eucalipto presentan un diámetro esférico promedio de 55 con un índice de polidispersidad (PDI) de 1.0. Para las partículas de maíz el promedio del diámetro es de 205 nm, estos resultados son mayores que los reportados por SEM (Tabla 8.8). Durante el análisis, se pudo advertir que hay formación de aglomerados en forma proporcional al tamaño de partículas individuales y esto es más evidente para las partículas de maíz por los dos métodos de obtención, ver figuras 8.32 (b) y 8.33 (b).

Tabla 8.8. Diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.

NANOPART.	% VOL.	TAMAÑO nm	MEDIA nm	PDI	FREC. CONTEO kcps
Cel. eucalipto	41.05	50.75	54.76	1.0	153
	58.95	58.77			
Cel. hojas de maíz	54.42	190.1	205.15	1.0	363
	45.58	220.2			

Al comparar los diámetros promedio de las partículas obtenidas por emulsión inversa y ultrasonificación térmica se puede visualizar que son mayores las obtenidas por ultrasonificación, esta relación coincide con los resultados de SEM, lo cual es originado por la conformación de las nanopartículas por emulsión inversa y por la interfase que se genera partícula-partícula que favorece la formación de aglomerados.

Los resultados correspondientes al análisis de distribución de tamaño por volumen de las nanopartículas de eucalipto y hoja de maíz, obtenidas por el proceso de ultrasonificación se muestran en la figura 8.33.

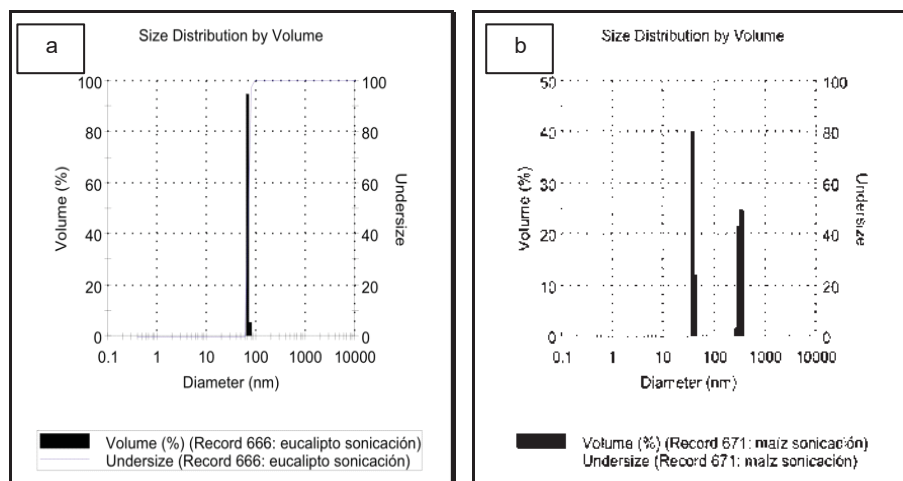


Figura 8.33. Distribución de tamaño por volumen de nanopartículas obtenidas por ultrasonificación, en (a) eucalipto, (b) hoja de maíz.

En la tabla 8.9 se advierte los diámetros promedio obtenidos por ultrasonificación para las nanopartículas de eucalipto y maíz.

Al comparar los resultados con SEM se confirma que los tamaños de las nanopartículas de eucalipto están en un intervalo de 60 nm a 95.8 nm. Mientras que para las partículas de maíz nuevamente se observa que en el transcurso del análisis se forman aglomerados; el

Tabla 8.9. Diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas por ultrasonicación térmica.

NANOPART.	% VOL.	TAMAÑO nm	MEDIA nm	PDI	FREC. CONTEO kcps
Cel. eucalipto	94.8	68.06	73.44	1.0	97
	5.201	78.82			
Cel. hojas de maíz	21.6	295.3	318.65	0.816	42
	24.8	342			
	40.07	37.8	40.8		
	11.96	43.8			

análisis realizado implica mediciones estimadas en % de volumen en intervalos de tiempo, por lo que para las partículas de maíz se registraron dos valores promedio (319 y 40.8 nm) por % de volumen.

Así también, se puede establecer que las emulsiones analizadas presentan muy baja estabilidad, debido a que la dispersión de las partículas depende del balance entre las fuerzas de atracción y repulsión entre las mismas.

8.6.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los resultados del análisis de la estructura molecular por FTIR de las nanopartículas obtenidas por emulsión inversa de ambas celulosas se muestran en la figura 8.34. Se aprecia que las bandas de absorción corresponden a las presentes en la celulosa origen, de eucalipto y hoja de maíz (ver Figura 8.17). También se puede apreciar que la señal a 3339 cm^{-1} correspondiente a los grupos -OH es menos intensa en el espectro de las nanopartículas de hoja de maíz, así como también se presentan un doblete en la señal a 2901 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo CH y CH_2 , lo anterior manifiesta que los grupos -OH se encuentran de manera más libres y expuestos en una matriz menos compacta.

De acuerdo con O'Connor et al., 1964; el Índice de Cristalinidad está relacionado con intensidades de las frecuencias de $1420/893\text{ cm}^{-1}$ y para Hurtebise y Krässig, 1960; en la celulosa cristalizada tipo I se presenta una disminución en la relación a medida de que disminuye el grado de cristalinidad, y para la celulosa tipo II la tendencia se invierte y ante una disminución de la cristalinidad el valor de la relación $1420/893\text{ cm}^{-1}$ aumenta. En base a lo anterior las nanopartículas de celulosa de las dos fuentes presentan celulosa Tipo II y comparativamente la celulosa de eucalipto presenta mayor índice de cristalinidad.

En referencia a O'Connor et al., 1964; deducen que las bandas de celulosa II y amorfa a 1420 y 1156 cm^{-1} son similares en intensidad. En el espectro se observa que las bandas de absorción de 1432 y 1157 cm^{-1} son similares en intensidad en las nanopartículas de eucalipto

refiriéndose éste a celulosa II y celulosa amorfa. En el caso de la celulosa de hoja de maíz se aprecia ligeramente más intensa la banda de absorción de 1157 cm^{-1} pero se encuentra más disminuida la de 1432 cm^{-1} por lo que en este caso, en las nanopartículas de ambas celulosas obtenidas por emulsión inversa, se corrobora la presencia de mayor cantidad de celulosa II y de amorfa y una cantidad menor de celulosa cristalizada tipo I.

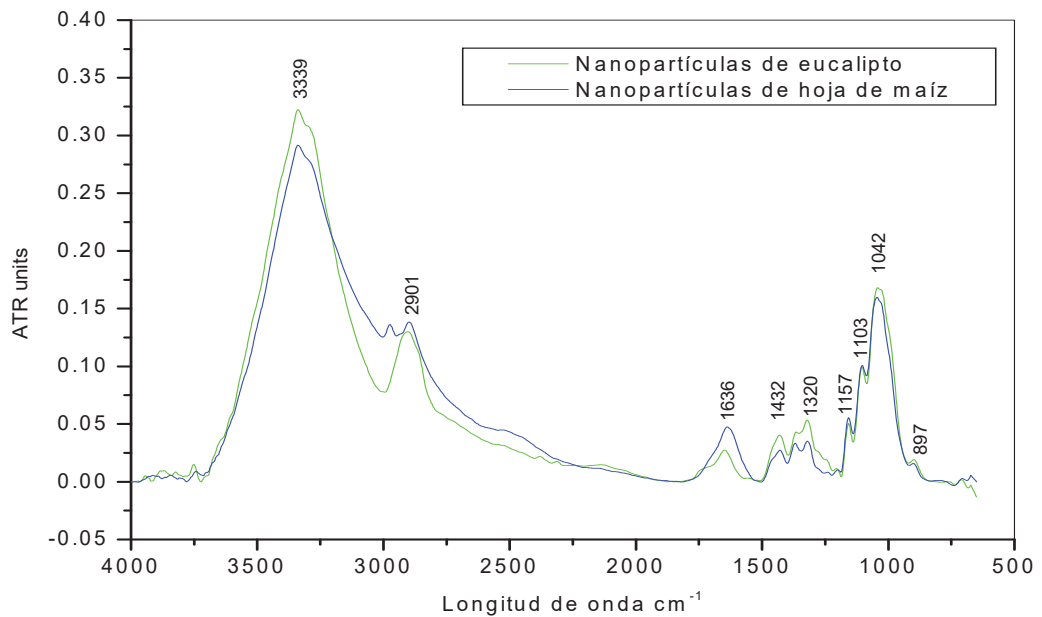


Figura 8.34. FTIR de nanopartículas obtenidas por emulsión inversa.

En la Figura 8.35 correspondiente a las nanopartículas obtenidas por ultrasonificación para eucalipto y hojas de maíz, se observa que se producen cambios en las intensidades de las longitudes y un notorio ensanchamiento de banda para los grupos -OH , así como también mayor intensidad de las señales correspondientes a los grupos CH_2 y CH a 2900 y 1376 cm^{-1} ; es importante observar el desplazamiento en el grupo C=O a 1700 cm^{-1} en las nanopartículas obtenidas por ultrasonificación; lo anterior evidencia las interacciones de puentes de hidrógeno y las llevadas a cabo entre los grupos -OH y C=O en las nanopartículas obtenidas por emulsión inversa, al presentar un mayor ordenamiento y por lo tanto una estructura más compacta los grupos funcionales que intervienen en las interacciones

intra e intermolecular se restringe su movilidad y su respuesta ante la incidencia de un haz energético.

Al comparar las nanopartículas de las dos celulosa obtenidas por ultrasonificación, se puede observar que la banda de absorción característica debido a la vibración de los grupos -OH a 3345 cm^{-1} es menos intensa en el espectro de las nanopartículas de celulosa de hoja de maíz, lo cual se explica dado que estas bandas de absorción son particulares de la tensión de los grupos -OH y de los puentes de hidrógeno intramoleculares presentes en la celulosa cristalizada tipo II. Esto se verifica al observar la similitud en la intensidad de las bandas de $1457/1157\text{ cm}^{-1}$ confirmando la presencia de celulosa II y amorfa. La banda de absorción a 2308 cm^{-1} corresponde a la polarización de las partículas de la celulosa y la cual se aprecia tanto para las partículas obtenidas de celulosa de eucalipto como las obtenidas de la celulosa de hoja de maíz.

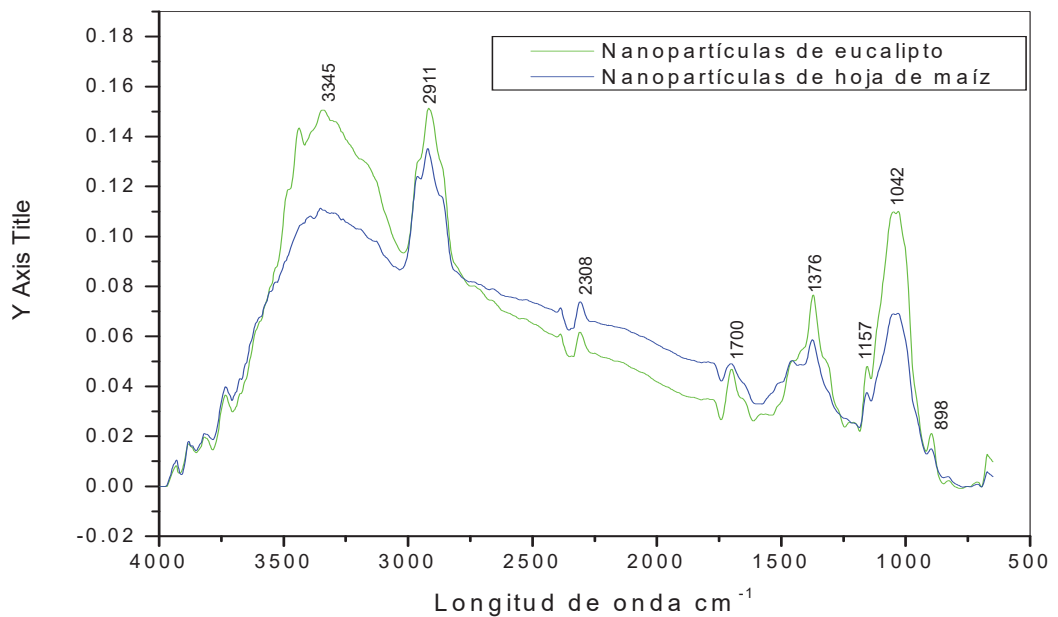


Figura 8.35. FTIR de nanopartículas obtenidas por ultrasonificación térmica.

8.6.6 Análisis estadístico

Los resultados se procesaron en un paquete estadístico Statgraphics plus versión 4.0, con un nivel de confianza estadística del 95 % y 0.05 de significancia.

El análisis de varianza (ANOVA) que corresponde a la variable de respuesta rendimiento, se presenta en la figura 8.36. Se observa al valor de P-Value referente al proceso, presenta una diferencia altamente significativa; no así para el tipo de celulosa, en donde no hay un efecto significativo ya que el resultado del ANOVA se encuentra por arriba de 0.05.

```

Analysis of Variance for Rendimiento - Type III Sums of Squares
-----
Source                Sum of Squares    Df    Mean Square    F-Ratio    P-Value
-----
MAIN EFFECTS
A:Procesos            1920.02           1      1920.02       194.11     0.0000
B:Celulosa            22.2769           1       22.2769        2.25     0.1718
INTERACTIONS
AB                    9.66607           1       9.66607        0.98     0.3518
RESIDUAL              79.1309           8       9.89136
-----
TOTAL (CORRECTED)    2031.09           11
-----
All F-ratios are based on the residual mean square error.

```

Figura 8.36. Análisis de varianza para rendimiento.

En las figuras 8.37 y 8.38 corresponden a las gráficas de medias para el rendimiento vs proceso y tipo de celulosa respectivamente, lo cual se puede corroborar en la figura 8.36.

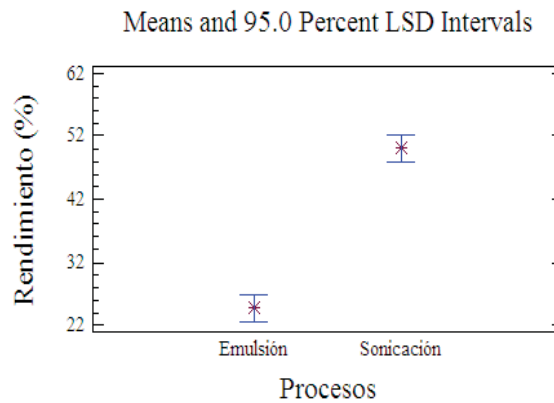


Figura 8.37. Gráfico de medias para el rendimiento con respecto al tipo de proceso.

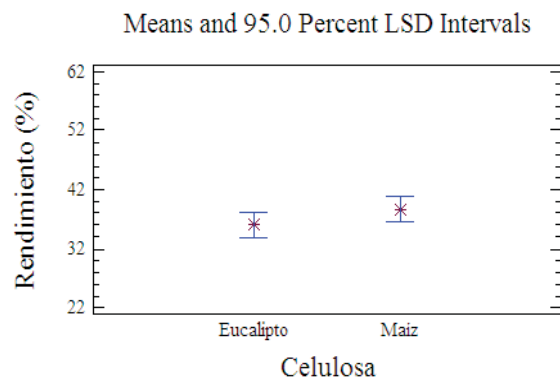


Figura 8.38. Gráfico de medias para el rendimiento con respecto al tipo de celulosa.

La figura 8.39 muestra el gráfico de interacción proceso-celulosa, se observa que no hay interacción entre los factores de estudio, los rendimientos obtenidos en referencia a las nanopartículas de ambas celulosas por el método de emulsión inversa se encuentran muy por debajo de los obtenidos por el método de ultrasonificación térmica reflejándose éste, tanto en las nanopartículas de celulosa de eucalipto como en las de hoja de maíz.

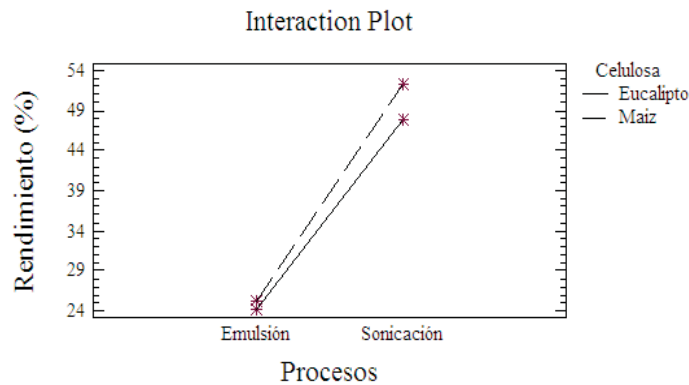


Figura 8.39. Efecto sobre el rendimiento de la interacción proceso-celulosa.

La figura 8.40 muestra la prueba de rangos múltiples realizada para el rendimiento, en donde se obtuvo una diferencia estadísticamente significativa entre las medias en los tipos de proceso de obtención de las nanopartículas, los rendimientos para emulsion corresponde a 24.7% y para ultrasonicación es de 50.03%.

Multiple Range Tests for Rendimiento by Procesos

Method: 95.0 percent LSD

Procesos	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
Emulsion	6	24.7383	X
Sonicacion	6	50.0367	X

Contrast	Difference	+/- Limits
Emulsion - Sonicacion	*-25.2983	4.18725

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.40. Prueba de rangos múltiples para el rendimiento por proceso.

La figura 8.41 muestra la prueba de rangos múltiples realizada para el rendimiento, demostrándose que no existe una diferencia estadísticamente significativa en las medias de los dos tipos de celulosa, como se había determinado en el ANOVA.

Multiple Range Tests for Rendimiento by Celulosa

Method: 95.0 percent LSD

Celulosa	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
Eucalipto	6	36.025	X
Maiz	6	38.75	X

Contrast	Difference	+/- Limits
Eucalipto - Maiz	-2.725	4.18725

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.41. Prueba de rangos múltiples para el rendimiento por celulosa.

El ANOVA que corresponde a la variable de respuesta color, se presenta en la figura 8.42. De acuerdo al P-Value, los valores correspondientes a proceso (emulsión inversa y ultrasonificación térmica) y tipo de celulosa (eucalipto y hoja de maíz) son altamente significativos, lo que indica que tanto el tipo de proceso usado en la obtención de nanopartículas como la fuente de celulosa si tienen un efecto importante sobre el color.

Analysis of Variance for Color - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Procesos	29.422	1	29.422	25040.01	0.0000
B:Celulosa	79.516	1	79.516	67673.20	0.0000
INTERACTIONS					
AB	243.811	1	243.811	207498.45	0.0000
RESIDUAL	0.0094	8	0.001175		
TOTAL (CORRECTED)	352.758	11			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Figura 8.42. Análisis de varianza para color.

En las figuras 8.43 y 8.44 corresponden a las gráficas de medias para el color vs proceso y tipo de celulosa respectivamente, lo cual se puede corroborar en la figura 8.42. Las nanopartículas de celulosa de eucalipto presentaron mayor blancura refiriéndonos al grado

de luminosidad "L" que se encuentra casi en 84.91 unidades comparado con las nanopartículas de celulosa de hoja de maíz obtenidas por el mismo proceso de emulsión inversa con 71 unidades. Sin embargo, no fue el mismo caso utilizando el proceso alternativo de ultrasonificación térmica, ya que las nanopartículas de celulosa de eucalipto presentaron menor grado de blancura comparadas con las obtenidas de celulosa de hoja de maíz reportando 82.89 unidades como grado de luminosidad.

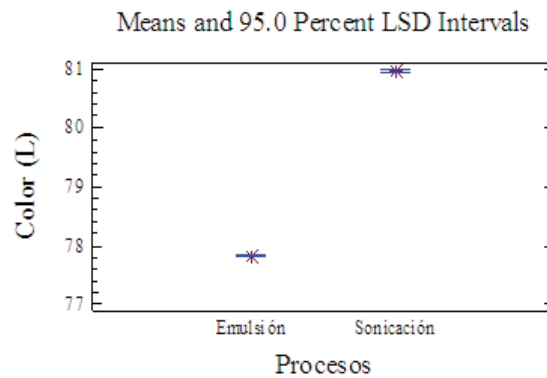


Figura 8.43. Gráfico de medias para el color con respecto al tipo de proceso.

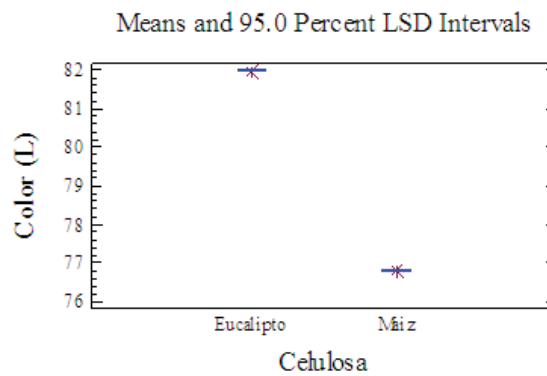


Figura 8.44. Gráfico de medias para el color con respecto al tipo de celulosa.

La figura 8.45 muestra el gráfico de interacción proceso-celulosa, observándose que existe interacción entre los dos factores para la variable de color.

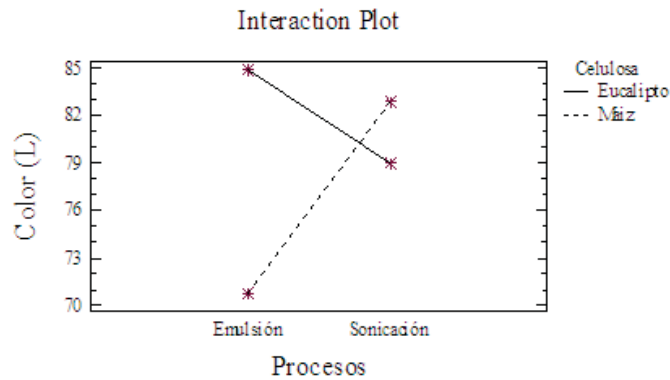


Figura 8.45. Efecto sobre el color de la interacción proceso-celulosa.

La figura 8.46 expone la prueba de rangos múltiples realizadas para el color, mostrándose que aunque los valores son muy cercanos los valores medios en el proceso de emulsión inversa (77.8283) y ultrasonicación térmica (80.9) sí existe una diferencia estadísticamente sobre la variable de respuesta color, como lo había señalado el ANOVA (figura 8.42).

Multiple Range Tests for Color by Procesos

```

-----
Method: 95.0 percent LSD
Procesos      Count    LS Mean      Homogeneous Groups
-----
Emulsion      6        77.8283      X
Sonicacion    6        80.96        X
-----
Contrast                Difference      +/- Limits
-----
Emulsion - Sonicacion    * -3.13167      0.0456372
-----
    
```

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.46. Prueba de rangos múltiples para color por proceso.

La figura 8.47 muestra la prueba de rangos múltiples realizada para el color, al igual que en la anterior comparación los valores de las medias para las celulosas son muy cercanos, sin embargo, estadísticamente tienen un efecto significativo sobre el color de las nanopartículas.

Multiple Range Tests for Color by Celulosa

Method: 95.0 percent LSD

Celulosa	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
Maiz	6	76.82	X
Eucalipto	6	81.9683	X

Maiz

6

76.82

X

Eucalipto

6

81.9683

X

Contrast

Difference

+/- Limits

Eucalipto - Maiz

*5.14833

0.0456372

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.47. Prueba de rango múltiples para color por celulosa.

El ANOVA correspondiente al tamaño de partícula se observa en la figura 8.48. Se puede apreciar que existe una diferencia altamente significativa entre los procesos utilizados en la obtención de las nanopartículas, así como en las dos fuentes de celulosa usadas.

Analysis of Variance for Particula - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Procesos	4332.0	1	4332.0	92.71	0.0000
B:Celulosa	16074.7	1	16074.7	344.02	0.0000
INTERACTIONS					
AB	16.3333	1	16.3333	0.35	0.5707
RESIDUAL	373.813	8	46.7267		
TOTAL (CORRECTED)	20796.9	11			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

Figura 8.48. Análisis de varianza para tamaño de partícula.

Las figuras 8.49 y 8.50 corresponden al análisis LSD de medias para el tamaño de partículas vs proceso y tipo de celulosa respectivamente, lo cual se puede corroborar en la figura 8.48. Para el proceso de emulsión se obtuvo un valor medio de 77.57 nm y 115.57 nm para ultrasonificación. En cuanto al tamaño de partícula para la celulosa de eucalipto se obtuvo un tamaño de 59.97 nm y 133.17 nm para la celulosa de hoja de maíz.

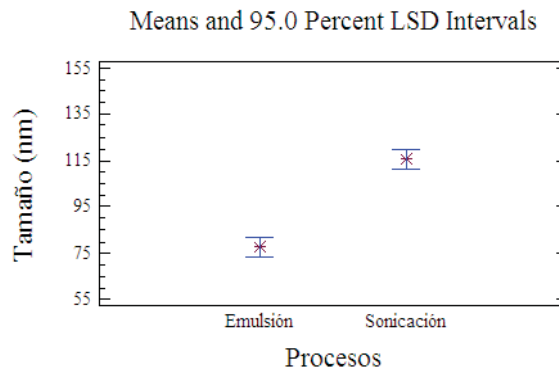


Figura 8.49. Gráfico de medias para el tamaño de partícula con respecto del proceso.

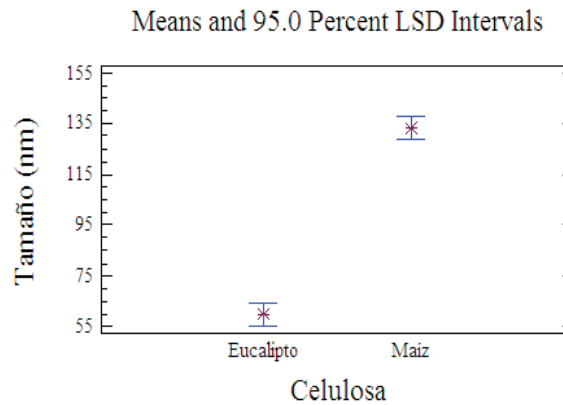


Figura 8.50. Gráfico de medias para el tamaño de partícula respecto a la celulosa.

La figura 8.51 muestra el gráfico de interacción proceso-celulosa en la variable de respuesta tamaño de partícula confirmando que no existe una interacción entre los factores. También se puede observar que los tamaños menores de partícula se presentaron en la celulosa de eucalipto por ambos métodos obtención, mientras que la celulosa de hoja de maíz reporta tamaños de partícula más grandes, tanto por emulsión inversa como por ultrasonificación térmica.

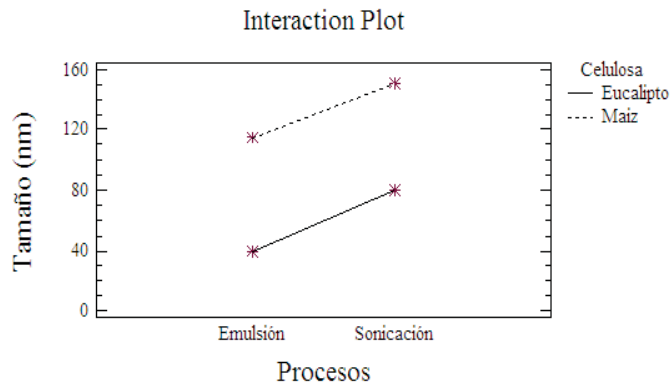


Figura 8.51. Efecto sobre el tamaño de partícula de la interacción proceso-celulosa.

En la figura 8.52 muestra la prueba de rangos múltiples realizada para el tamaño de partícula, demostrándose que existe una diferencia estadísticamente significativa en las medias de los dos tipos de proceso de obtención de las nanopartículas.

Multiple Range Tests for Particula by Procesos

Method: 95.0 percent LSD

Procesos	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
Emulsion	6	77.5667	X
Sonicacion	6	115.567	X

Contrast	Difference	+/- Limits
Emulsion - Sonicacion	*-38.0	9.10087

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.52. Prueba de rangos múltiples para el tamaño de partícula por proceso.

En la figura 8.53 muestra la prueba de rangos múltiples realizada para el tamaño de partícula, demostrándose que también se presenta una diferencia estadísticamente significativa en las medias de los dos tipos de celulosa utilizados en la obtención de las nanopartículas.

Multiple Range Tests for Particula by Celulosa

Method: 95.0 percent LSD

Celulosa	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
Eucalipto	6	59.9667	X
Maiz	6	133.167	X

6

59.9667

X

Maiz

6

133.167

X

Contrast

Difference

+/- Limits

Eucalipto - Maiz

*-73.2

9.100E7

* denotes a statistically significant difference.

Figura 8.53. Prueba de rangos múltiples para tamaño de partícula por celulosa.

CAPITULO 9

CONCLUSIONES

Debido a la forma en que se abordó el trabajo de tesis, se ha convenido dividir las conclusiones en tres apartados. Estos apartados corresponden a las etapas empleadas en el desarrollo de esta investigación.

9.1 Obtención de celulosa de eucalipto y hojas de maíz

La obtención de celulosa a partir del eucalipto y hoja de maíz por el método Kraft, es un proceso seguro y viable, específicamente para hojas de maíz, este proceso se expone por primera vez, ya que no se tiene conocimiento de la misma por un reporte previo.

Para ambas fuentes de celulosa se obtuvo altos rendimientos y comparativamente mayores que otras especies madereras. Las características de la pulpa se encontraron en lo establecido a la normatividad. Por SEM se advirtieron diferencias morfológicas notables en el tipo de fibra, en la celulosa de eucalipto se obtuvieron fibras lisas y largas de espesores homogéneos, mientras que la correspondiente a maíz fueron fibras cortas y completamente heterogénea. Por FTIR se identificó estructuralmente a las celulosas y se evidenció su pureza. Así también, se encontró que ambas celulosas están constituidas por celulosa II y amorfa, y con un contenido despreciable de celulosa tipo I. Por el análisis de DRX, se pudo determinar que la celulosa de hojas de maíz es menos cristalina que la de eucalipto y este dato se corroboró con los análisis térmicos. Por TGA se valoró que la celulosa de eucalipto presentó mayor estabilidad térmica, debido a la conformación en su estructura ordenada y compacta, en contraste a la celulosa de maíz en donde se observó mayor degradación a menores temperaturas lo anterior fue corroborado por DSC.

Por SEM se pudo determinar la integración de las dos celulosas a través de su mezcla (eucalipto y hojas de maíz), y claramente se visualizaron dos fases correspondientes al grado de cristalinidad y tipos de celulosa presentes de cada fuente.

9.2 Obtención de nanopartículas de celulosa por emulsión inversa y ultrasonicación térmica

La obtención de nanopartículas es factible y prometedor, en este trabajo se generaron nanopartículas de menor tamaño que las reportadas en la literatura. En referencia al proceso de obtención por ultrasonicación térmica, es importante señalar que es un método actual para este fin y novedoso en la aplicación para las celulosas de origen maderero y de maíz.

Se determinó que por ultrasonicación el % de Rendimiento fue mayor para los dos tipos celulosas. Por SEM se determinó que por emulsión inversa se obtienen partículas más pequeñas y en forma esférica, en un promedio de 38.6 nm para celulosa de eucalipto y 112 nm para celulosa de hoja de maíz, mientras que por ultrasonicación térmica los tamaños promedio de partículas fueron de 81 nm para eucalipto y de 144 nm para celulosa de hoja de maíz, presentándose en éste mayor número de agregados. Por distribución de tamaño de partícula se corroboraron los resultados por SEM y se advierte la formación de agregados de partículas así como también se evidencia la inestabilidad en la preparación de emulsiones tanto para celulosa de eucalipto como de hoja de maíz.

El análisis mediante el empleo del FTIR para las nanopartículas permitió caracterizarlas estructuralmente, así como también evidenciar su pureza. Estos estudios permitieron establecer que las nanopartículas de eucalipto, así como el proceso de emulsión inversa favorecen la formación de partículas con ordenamientos moleculares en mayor proporción y con baja polidispersidad.

9.3 Diseño experimental y análisis estadístico

De acuerdo a los resultados del análisis estadístico, se puede concluir que para las tres variables de respuesta (rendimiento, color y tamaño de partícula) se presentó un efecto altamente significativo por el tipo de celulosa y el proceso empleado para la formación de nanopartículas, a su vez la interacción entre los factores de estudio es significativa y mostraron un importante efecto en la variable de color.

Las características obtenidas de las nanopartículas procedentes de la celulosa de la madera del eucalipto y hojas de maíz de la variedad Tlalqueño posibilitan su aplicación como sistemas de adsorción de contaminantes u otras sustancias ya que las mismas fueron obtenidas con una gran área superficial.

En base a los resultados y a las conclusiones anteriores, es muy importante destacar que esta investigación tiene un aporte innovador y de alta relevancia tecnológica dado que no existe reporte hasta el momento de la extracción de celulosa de hoja de maíz por el método de digestión Kraft así como tampoco de la obtención de nanopartículas y de la tecnología usada en este proyecto, lo cual habilita estrategias experimentales y científicas en esta área.

9.4 Recomendaciones

El presente trabajo de investigación sobre la obtención de nanopartículas de celulosa a partir de fuentes naturales a) Eucalipto y b) Hojas de maíz, propone diversas perspectivas para su aplicación en posteriores investigaciones y en áreas diversas de estudio, las cuales son mencionadas enseguida.

a) De acuerdo con el porcentaje de rendimiento obtenido en las nanopartículas de ambas fuentes de celulosa, el proceso de emulsión inversa se puede mejorar y optimizar en el paso correspondiente a la purificación de las partículas, se propone que, para que el % de rendimiento aumente se hagan los lavados de las partículas en una centrifuga-refrigerador, disminuyendo considerablemente la pérdida de producto final.

b) Para obtener una identificación morfológica y tamaño individual de partículas se propone realizar un análisis detallado por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), lo cual también permitirá establecer en que intervalo inicia la formación de aglomerados.

c) Examinar la posibilidad de emplear sustancias contaminantes afines a la celulosa y de esta manera evaluar la capacidad de absorción y adsorción de las nanopartículas.

d) Llevar a cabo un estudio reológico de las emulsiones de las nanopartículas obtenidas para evaluar su estabilidad y con ello ampliar las perspectivas de aplicación.

d) De acuerdo a la naturaleza y características de las nanopartículas obtenidas, se posibilita introducir este tipo de sistemas como adsorbentes de contaminantes; así también se emplearán como sensores inteligentes para la conservación de alimentos. En el campo biomédico podría ser utilizado como sistemas guías de fármacos a órganos específicos y en la liberación de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amador L. A. ; Buschini C. Fenología Productiva y Nutricional del Maíz para la producción de forraje. Universidad de San José de Costa Rica, Costa Rica. *Agronomía Mesoamericana* 11(1):171-7. 2000
- Askeland, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Tercera Edición. International Thomson Editores. México, 1998. pp 449-507.
- Berenguer B. Alvaro. *Síntesis y Aplicaciones de Nanopartículas*. SGITT-OTRI (Servicio de Gestión y Transferencia Tecnológica, Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación). Universidad de Alicante. 2002.
- Biswas A., Badal C. Sahab, John W. Lawtona, R.L. Shogrena and J.L. Willeta. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. National Center for Agricultural Utilization Research, University Street, Peoria, USA; accepted 31 October 2005. Available online 4 January 2006. *Carbohydrate Polymers* Volume 64, Issue 1, 19 April 2006, Pages 134-7
- Bonnell, D. A., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. 2nd ed. Ed. Wiley. 2001.
- Bootle K.R. *Maderas de Australia. Tipos, propiedades y usos*. Editorial McGraw-Hill Book Company, Sydney. 1983. ISBN 0-07-451047-09.
- Bustamante, E. L., De los Santos, V. J. A. *Aptitudes de Diferentes Especies del Género Eucalyptus como Materia Prima Celulósica*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Instituto Nacional de Investigaciones Agrarias. Madrid, 1983.
- CNICP Cámara Nacional de las Industrias de Celulosa y Papel. *Memoria Estadística*. México. 2001
- Coss Wendy. *Los caminos tecnológicos para el etanol*. Junio de 2007.
- Edelstein E. A., Cammarata R. C. "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications". Institute of Physics Publishing, London, 1998.
- FAO. "Les eucalyptus dans les reboisements". Colletion F.A.O. : forêt n° 11, Roma 1982. ISBN 92-5-300570X
- Fuente SUNY Collage of Environmental Science and Forestry, 2006.

- Gabriel P. R. Obtención de pulpa kraft a partir de madera de *Eucalyptus saligna smith*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Tecnología de la Madera, UMSNH. 2007
- Gacitua E. William, Ballerini A. , Jinwen Zhang. Polymer Nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. Universidad del Bío- Bío, Concepción-Chile. Civil & Environmental Engineering Department, Washington State University, Pullman WA USA. Maderas, Cienc. y Technol. Vol. 7 Num. 3 Concepción 2005. 7(3):159-178
- García B. Rosangela, Toshiyuki Nagashima Jr, Ana K. C. Praxedes, Fernanda N. Raffin, Túlio F. A. L. Moura, E. Sócrates T. Preparation of micro and nanoparticles from corn cobs xylan Polymer. Bulletin Volume 46, Number 5 Páginas 371-37
- Gaspar Melinda, Gergely Kálmán, Katie Reczey. Budapest University of Technology and Economics, Department of Applied Biotechnology and Food Science, Szent Gellért tér 4, H-1111 Budapest, Hungary. Corn Fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. Volume 42, Issue 7, Pages 1135-9.
- Guillén Solís, O. El uso de cultivos energéticos en México. Investigador del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE). Profesor Investigador de la UNAM. 2005.
- Hon N.S. David, Shiraishi Nobou. Wood and Cellulosic Chemistry. Revised and expanded. Second edition. Marcel Dekker Inc. New York. 2001. pages 51-83, 331-51.
- Hurtebise, F. G., Krässig, Analytical Chemistry. 32,177. 1960.
- ICEM (2008). Conferencia mundial de la ICEM del sector de la pulpa y el papel.
- Keyser, C. A. Ciencia de Materiales para Ingeniería. Primera Edición. Editorial Limusa. México, 1985. pp 341-83.
- Libby Earl. Ciencia y Tecnología de Pulpa y Papel. 1981.
- Macias J. E. Alternativas para el establecimiento de plantaciones comerciales forestales para la producción de material celulósico en el estado de Michoacán. Tesis profesional. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México. 1993.
- Mangonon, P. L. Ciencia de Materiales: Selección y Diseño. Primera edición. Pearson Educación, México, 2001. pp. 44, 70-8, 666-78.
- Marchessault R. H., Liang C.Y. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. III. Mercurized Cellulose, Journal of Polymer Science. Vol. XLIII, 71-84.1960

- Moncada A. Edwin. Nanotechnology, Food and Drug Packaging Applications. *Vitae*, July/Dec. 2007, vol.14, no.2, p.114-120.
- Montgomery D. C. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1991.
- Montoya, O. J. M. *El Eucalipto*. Primera edición. Ediciones Mundi-Prensa. España, 1995.
- Morán J., Alvarez V., Cyras V., Vazquez A. Research Institute of Material Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET) – Universidad Nacional de Mar del Plata. Mar del Plata, Argentina. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Springer Science Business Media B.V. 2007. Published online: 15 August 2007.
- Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers*, 3rd ed. University of Greenwich. ISBN 0-85404-684-4, 2006
- O'Connor R. T. and Nelson M. L. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II: a new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *J Appl Polym Sci* 8(3):1328–1341. 1964.
- Odian, G. *Principles of Polimerization*. Fourth edition. Wiley Intersciencie, USA. 2004. pp. 745-7
- Rao C. N., Cheetham A.K. "Science and Technology of Nanomaterials: current state and future prospects". *J. Mater. Chem.*, 11, 2887-94 (2001).
- Rodriguez, R. L., Vallejo P. V., Concepción Villanueva D., Sánchez Vallejo J., Elias Peña E. Instituto Tecnológico de Toluca. Universidad Central de las Villas, Cuba. "Potencialidades del bagazo de caña de azúcar y del rastrojo del maíz químicamente modificados como sorbente de metales pesados". <http://www.femisca.org/publicaciones/XIVcongreso/XIVCNIS> 2005
- Rose, S. *Fundamental Principles of Polimeric Materials*. Wiley and Sons. Second edition, USA. 1993
- Sjöntiom Eero. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. Second edition. Academic Press, USA. 1993. pp 54-8
- Skoog Douglas, Leary James. *Análisis Instrumental*. Editorial McGraw-Hill. Cuarta edición. México, 1995.

Suslick Kenneth S.. The Chemical Effects of Ultrasound. University of Illinois, USA. SCIENTIFIC AMERICAN February 1989, pages 80-6.

TAPPI Test Methods. TAPPI Press. Atlanta. 2000

Tatsuko H., Nakamura K., Hatakeyama H. Thermal Analysis of Bound Water in Polysaccharides Cellulose Sources and Exploitation, Editors Kennedy J. F., Phillips G. O., Willians P.A., Ellis Horwood Limited, 13-19, 1990.

Tetsuo Kondo. The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. Forestry and Forset Products Research Institute (FFPRI), PO Box 16, Tsukuba Norin Kenkyu Danchi-nai, Tsukuba-City, Ibaraki 305, Japan.

Weiss J., Takhistov P. and McClements J., Functional Materials in Food Nanotechnology. Journal of Food Science. Vol 71, 9 2006 R107-16.

www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia-articulos

www.nanobateria-sobre-una-hoja-de-papel.htm

www.nanoglowa.com

www.ntc-spain.com/aplicin2.htm

www.webglog.com

Yang H, Yan R, Chen H, Dong Ho L, Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, (in press), 2007.

Zhang J., Elder T., Yungiao P. y Ragauskas A. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. Carbohydrate Polymers Volume 69, Issue 3, Pages 607-11