



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA EN  
TECNOLOGÍA DE LA MADERA**



**INTERACCIÓN NANOWHISKAS DE CELULOSA/POLI (ACRILATO DE BUTILO)**

**TESIS:**

PRESENTADA POR:

**MARÍA GUADALUPE PINEDA PIMENTEL**

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:

**DOCTORADO EN CIENCIAS NELLY FLORES RAMÍREZ**

COASESOR:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA**

Morelia, Michoacán Agosto de 2014

## **CARTA DE AUTORIZACIÓN**

## RESUMEN

Interacción Nanowhiskas de Celulosa/Poli(Acrilato de Butilo)

Por: Pineda Pimentel María Guadalupe, Agosto 2014

Dirigida por: Dra. Nelly Flores Ramírez

Entidad: Posgrado de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

Debido a la importancia de los polímeros naturales en diversas áreas, numerosas investigaciones se han centrado en la mejora de estos polímeros y sus propiedades. Por lo que en la presente investigación se realizó un estudio experimental y teórico de dos polímeros: la celulosa y el poli(acrilato de butilo) (PBA) de origen natural y sintético, respectivamente; llevándose a cabo la síntesis del PBA mediante una reacción radicalica, así como una hidrólisis ácida y otra enzimática para la obtención de nanowhiskas de celulosa (NWC) en correspondencia con el empleo del ácido sulfúrico y la enzima Celluclast 1.5L Novozimes. Así los NWC, el PAB y las mezclas de ambos fueron caracterizados por análisis infrarrojo (FTIR) donde se pudo observar que las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fueron sulfatadas y presentaron mayor cristalinidad en comparación a las NWC-enzimáticas dato que se confirmó por medio de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). En las pruebas de adhesividad, las mezclas con porcentajes de 0.1wt% de NWC-enzimática presentaron menor fuerza de desprendimiento con una mayor pegajosidad. Para las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se generó una mayor fuerza de desprendimiento con una mayor pegajosidad a más alta concentración del nanowhiskas (0.5 wt%). Facilitándose el mojado superficial por una alta concentración de NWC. Por simulación molecular para el PBA, se determinó la presencia de interacciones principalmente intra-molecular, que contribuyen a estabilizar a la molécula. En las mezclas se identificaron altas interacciones moleculares debido a la unión de hidrógeno y Van der Waals en muestras de los NWC / PBA, principalmente en el arreglo molecular paralelo entre CNW y PBA.

Palabras clave: celulosa, nanowhiskas de celulosa, poli(acrilato de butilo)

## ABSTRACT

Interaction of Cellulose Nanowhisker /Poly(Butyl Acrylate)

Pineda Pimentel María Guadalupe, Agosto 2014

Dra. Nelly Flores Ramírez

Posgrado de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

Due to importance of natural polymers in many areas, several investigations have been focused on the improvement of polymers properties. Therefore in the present study an experimental and theoretical study was performed in base two polymers: cellulose and poly (butyl acrylate) (PBA) of natural and synthetic origin respectively; PBA was synthesized by radical reaction. Additionally, cellulose (CNW) was obtained by acid hydrolysis and enzymatic process which were carried out in correspondence with the use of sulfuric acid and the enzyme Novozimes Celluclast 1.5L. Then the CNW, the PBA and mixtures were characterized by infrared analysis (FTIR-ATR). It was observed that the NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presented sulfate groups as well as higher crystallinity compared to NWC-enzymatic. This data was confirmed by diffraction X-ray (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In tests of adhesiveness, mixtures with percentages of 0.1wt% of CNW-enzyme had lower peel force with greater stickiness. Greater release force and tack was observed at highest concentration (0.5wt%) of CNW-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, facilitating the wet surface, which corresponded to a high concentration of CNW. By molecular simulation of PBA, the presence of intramolecular interactions was determined which contributed to stabilize the molecule. In mixtures, high molecular interactions due to hydrogen bonding and Van der Waals were identified between CNW and PBA, mainly in the molecular parallel arrangement.

Keywords: cellulose, cellulose nanowhiskers, poly (butyl acrylate),

## **DEDICATORIA**

A Juan Carlos Farías Sánchez y Carlitos.

A Dios, por permitirme llegar al final de ésta meta.

A mis padres: María Guadalupe Pimentel y J. Jesús Pineda, por todas sus enseñanzas, sacrificios y desvelos pero sobre todo, por su gran amor.

A mi hermana Mireya.

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis, la Dra. Nelly Flores Ramírez, quien con su apoyo y conocimiento dirigió este trabajo de investigación.

Al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García, por sus conocimientos transmitidos y el apoyo brindado en la coasesoría de la tesis.

A mis sinodales la Dra. Lada Domratcheva Lvova, Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones y Dr. David Raya González, por sus valiosas observaciones y correcciones.

Un agradecimiento muy especial a Estelita, por su amistad y apoyo brindado durante mi estancia en el posgrado de maestría.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por darme el apoyo para la realización de mis estudios de maestría y por permitirme el uso de sus instalaciones.

Agradezco el financiamiento proporcionado por CONACYT.

## ÍNDICE

CARTA DE AUTORIZACIÓN .....	1
RESUMEN .....	2
ABSTRACT .....	3
DEDICATORIA .....	4
AGRADECIMIENTOS .....	5
ÍNDICE .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABLAS .....	13
NOMENCLATURA .....	14
GLOSARIO .....	15
CAPÍTULO 1 .....	16
1.1 INTRODUCCIÓN .....	16
1.2 OBJETIVOS .....	18
1.2.1 Objetivo General .....	18
1.2.2 Objetivos Específicos .....	18
1.3 JUSTIFICACIÓN .....	19
1.4 HIPÓTESIS .....	20
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	21
2.1 Nanotecnología .....	21
2.2 Aspectos generales de los polímeros .....	22
2.2.1 Clasificación de los polímeros según su composición .....	22
2.2.2 Clasificación de los polímeros según su origen .....	23
2.2.3 Clasificación según su estructura de polimerización .....	23

2.2.4	Polimerización de acuerdo a su reacción.....	23
2.2.5.	Propiedades físicas de los polímeros .....	24
2.3	Celulosa .....	24
2.3.1	Estructura molecular.....	25
2.3.2	Solubilidad de la celulosa.....	27
2.3.3	Caracterización química de la celulosa .....	28
2.3.4	Usos y aplicaciones .....	28
2.4	Nanowhiskas de celulosa.....	29
2.4.1	Obtención de nanowhiskas celulosa.....	29
2.4.2	Hidrólisis con ácido sulfúrico.....	30
2.4.2.1	Sulfatación de celulosa durante la hidrólisis con ácido sulfúrico .....	31
2.4.2.2	Hidrólisis química.....	31
2.4.3	Hidrólisis enzimática .....	32
2.4.3.1	Propiedades de las celulasas .....	34
2.5	Importancia de las nanofibras de celulosa .....	34
2.6	Poli(acrilato de butilo) .....	35
2.7	Generalidades sobre adhesión.....	36
2.7.1	Rugosidad superficial .....	36
2.7.2	Viscosidad del adhesivo .....	37
2.8	Pruebas de adhesividad.....	37
2.8.1	Métodos de ensayo: TACK – Pegajosidad.....	37
2.8.1.1	Medición de la pegajosidad inicial (“Quick Stick”) medición (Loop Tack) (PSTC-5).....	38
2.8.1.2	Medición de la pegajosidad de bola (“Rolling Ball Tack”) (PSTC-6) .....	38
2.8.2	Método de ensayo: PEEL .....	38

2.8.3	Método de ensayo: SHEAR.....	39
2.9	Métodos de caracterización.....	39
2.9.1	Espectroscopía UV-Vis .....	39
2.9.2	Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	40
2.9.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	40
2.9.4	Difracción de Rayos X (DRX).....	41
2.10	Simulación molecular .....	42
2.10.1	Enlace por puentes de hidrógeno.....	43
2.10.2	Fuerzas de Van der Waals .....	43
2.10.3	Celdas Amorfas .....	44
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA .....		46
3.1	Reactivos y materiales .....	46
3.2	Síntesis del poli(acrilato de butilo) .....	47
3.3	Obtención de nanowhiskas de celulosa por hidrólisis química .....	49
3.4	Obtención de nanowhiskas de celulosa por hidrólisis enzimática.....	50
3.5	Técnicas de caracterización .....	51
3.5.1	Espectroscopía UV-Vis .....	51
3.5.2	Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	51
3.5.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	51
3.5.4	Difracción de rayos X (DRX).....	51
3.6	Obtención de nanowhiskas de celulosa/poli(acrilato de butilo) .....	52
3.7	Pruebas de Adhesividad.....	52
3.7.1	Pruebas de adhesión- Método de ensayo: Peel y Loop Tack .....	52
3.8	Simulación: nanowhiskas de celulosa y poli(acrilato de butilo).....	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION .....		53

4.1	Espectroscopía UV-Vis de las nanowhiskas de celulosa-enzimáticas y nanowhiskas de celulosa-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	53
4.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	54
4.2.1	FTIR-ATR del PAB .....	54
4.2.2	FTIR-ATR de la celulosa .....	57
4.2.3	FTIR-ATR de la celulosa y NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	59
4.2.4	FTIR-ATR de la celulosa y NWC-enzimática .....	59
4.2.5	FTIR-ATR de celulosa vs NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs NWC-enzimática .....	60
4.2.6	FTIR-ATR de nanowhiskas /poli(acrilato de butilo).....	62
4.2.7	FTIR PAB y NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y NWC-enzimático .....	64
4.3	Difracción de rayos X de los polímeros.....	65
4.4	Microscopia electrónica de barrido.....	67
4.4.1	Caracterización de PBA, celulosa, NWC-enzimático y NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	67
4.5	Pruebas de adhesividad.....	70
4.6	Simulación molecular .....	71
4.6.1	Simulación molecular del poli(acrilato de butilo).....	71
4.6.2	Simulación molecular de la celulosa .....	73
4.6.3	Simulación molecular del PAB/celulosa .....	74
4.6.4	Celda amorfa.....	76
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....		77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1. a) Polímero lineal sin ramificaciones, b) con ramificaciones cortas, c) con ramificaciones largas y d) polímero entrecruzado.....	23
Figura 2. 2. a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino.....	24
Figura 2. 3. Esquema de la fibra de celulosa.....	25
Figura 2. 4. Fragmento de las cadena de celulosa. ....	25
Figura 2. 5. Fragmento de una cadena de celulosa.....	26
Figura 2. 6. Celulosa en conformación de silla. ....	26
Figura 2. 7. Mecanismo de la sulfatación de los grupos hidroxilo de celulosa durante la hidrólisis con el ácido sulfúrico.....	31
Figura 2. 8. Mecanismo de la hidrólisis acida.....	32
Figura 2. 9. Mecanismo de hidrólisis enzimática de la celulosa. ....	33
Figura 2. 10. Esquema básico de la unión de un adhesivo. ....	36
Figura 2. 12. Medidor de la dureza inmediata de un adhesivo.....	38
Figura 2. 13. Esquema básico rodamiento de la bola y medición de la distancia. ....	38
Figura 2. 14. Medidor de la habilidad que tiene el adhesivo de mojar la superficie y adherirse a su sustrato.....	39
Figura 2. 11. Esquema de absorciones IR. ....	40
Figura 2. 15. Enlace por fuente de hidrógeno.....	43
Figura 2. 16. Fuerzas de Van der Waals.....	44
Figura 3. 1. Esquema del sistema de síntesis del PAB.....	48
Figura 3. 2. Sistema de purificación del PAB. ....	48
Figura 3. 3. Hidrólisis química de NWC.....	49
Figura 3. 4. Proceso de hidrólisis enzimática. ....	50
Figura 4. 1. Espectro UV-Vis de absorción de las NWC-Enzimática y NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	53
Figura 4. 2. Espectro de absorción por FTIR-ATR del PAB. ....	54

Figura 4. 3. Espectro de absorción por FTIR-ATR del PAB: a) PAB sintetizado, b) muestra patrón PAB. ....	55
Figura 4. 4. Formación de radicales libres.....	56
Figura 4. 5. Unión radical con el monómero (acrilato de butilo). ....	56
Figura 4. 6. Crecimiento de la cadena polimérica. ....	57
Figura 4. 7. Terminación de la polimerización.....	57
Figura 4. 8. Espectro de absorción por FTIR-ATR de la celulosa. ....	58
Figura 4. 9. FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) Ampliación de bandas. ....	59
Figura 4. 10. Espectro de absorción por FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-enzimática.....	60
Figura 4. 11. Espectro comparativo de absorción por FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-Enzimático, c) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61
Figura 4. 12. Bandas asociadas a la cristalinidad de a) Celulosa, b) NWC-enzimático, c) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	62
Figura 4. 13. FTIR-ATR de NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PAB: a) 0.5/99.5, b) 0.1/99.9; NWC-enzimático/PAB: c) 0.5/99.5, d) 0.1/99.9 en wt%. ....	63
Figura 4. 14. FTIR-ATR NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PAB: a) 0.5/99.5, b) 0.1/99.9, NWC-enzimático/PAB: c) 0.5/99.5, d) 0.1/99.9. ....	64
Figura 4. 15. FTIR-ATR: a) PAB, b) Sistema PAB/NWC, c) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d) Efecto de unión de hidrógeno. ....	65
Figura 4. 16. Difracción de rayos X asociados a la cristalinidad de a) Celulosa, b) NWC-enzimático, c) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	66
Figura 4. 17. MEB de compuestos puros. ....	68
Figura 4. 18. MEB de fibras de celulosa: a) a 500X y b) 1,500X. ....	68
Figura 4. 19. MEB de NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40,000X. ....	69
Figura 4. 20. MEB de NWC-enzimática 8,000X. ....	69
Figura 4. 21. MEB de: a) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /PAB y b) NWC-enzimática/PAB al 0.5/99.5wt% a 10,000X y 5 2,300X. ....	70
Figura 4. 22. Simulación de la molécula del PAB: Análisis por enlaces de hidrógeno. ....	72
Figura 4. 23. Simulación de la molécula del PAB: Análisis Van der Waals. ....	72
Figura 4. 24. Simulación de la molécula de la celulosa: Análisis puentes de hidrógeno. ....	73
Figura 4. 25. Simulación de la molécula de celulosa: Análisis Van der Waals. ....	74

Figura 4. 26. Simulación de la molécula de PAB/celulosa. ....	74
Figura 4. 27. Análisis por simulación molecular de PAB/celulosa por puentes de hidrógeno: a) Paralelas, b) Acoplamiento perpendicular. ....	75
Figura 4. 28. Análisis por simulación molecular de PAB/celulosa por análisis por Van der Waals: a) Acoplamiento Paralelo, b) Perpendicular.....	75
Figura 4. 29. Análisis de celdas amorfas entre a) NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , b) NWC-enzimáticas y c) PAB. ....	76

## LISTA DE TABLAS

Tabla 4. 1. Bandas de absorción por FTIR características para PAB.....	56
Tabla 4. 2. Señales por FTIR-ATR características de la celulosa. ....	58
Tabla 4. 3. Distancias interplanares entre la celulosa, NWC-enzimático y NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ..	67
Tabla 4. 4. Prueba de Loop Tack (Pegajosidad en Cinta) .....	70
Tabla 4. 5. Prueba Peel- de mezclas NWC/PAB.....	71
Tabla 4. 6. Tabla de correlaciones entre las mezclas.....	71

## NOMENCLATURA

NWC	Nanowhiskas de celulosa
PAB	Poli(acrilato de butilo)
nm	Nanómetro
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
MEB	Microscopía electrónica de barrido
AIBN	2,2'-azobis(isobutironitrilo)
AB	Acrilato de butilo
g	Gramos
gmol	Gramos mol
mL	Mililitros
DNS	Acido 3,5-Dinitrosalicílico
mg	miligramos
UPF	Unidad de papel filtro
m	Masa
v	Volumen
RPM	Revoluciones por minuto
UV-vis	Ultravioleta-visible
ATR	Refractancia total Atenuada
PSTC	Presión sensible del consejo de cinta

## GLOSARIO

- Polímero:** Macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas o unidades respectivas llamadas monómeros.
- Hidrófoba:** Se aplica al organismo o sustancia que rechaza el agua.
- Elastómeros:** Son polímeros amorfos que se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, de ahí esa considerable capacidad de deformación.
- Transición vítrea:** Es la temperatura a la cual las propiedades mecánicas de un polímero cambian radicalmente debido a los movimientos internos de las cadenas que lo componen
- Reposicionable,** lo que significa que puede despegarse durante los primeros minutos. Transcurrido este tiempo, el adhesivo se vuelve permanente.

# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUCCIÓN

La ciencia de materiales en los últimos años se ha visto impulsada y favorecida con la nanociencia. En esta área, se favorecen las interacciones superficiales con el empleo de los nanomateriales, los cuales poseen una gran área superficial. Especialmente los materiales naturales como los polímeros son considerados los materiales de la próxima generación; dentro de estos el de mayor abundancia e interés es la celulosa.

La celulosa es un hidrato de carbono constituyente fundamental del esqueleto de los vegetales. En este polímero las moléculas están extendidas, de forma lineal y regular, por lo que son capaces de cristalizar. La celulosa es higroscópica, pero sus enlaces intermoleculares con puentes de hidrógeno son tan intensos que impiden su solubilización en agua. El reemplazo de algunos de los OH's da los siguientes efectos: 1) Reducción de fuerzas intermoleculares. 2) Aumento de la separación entre las cadenas. 3) Reducción de la polaridad (Vincent M. 2006).

El aprovechamiento de la celulosa depende en gran medida de sus propiedades y en base a éstas se hacen las modificaciones necesarias para cumplir con su objetivo, y crear los dispositivos que satisfagan necesidades que la industria demanda. Recientemente, los nanowhiskas de celulosa han atraído la atención como un material prometedor en varios campos debido a sus excelentes propiedades hidrofílicas.

Sin embargo, en estos sistemas se visualiza la celulosa de madera como matriz en materiales híbridos no necesariamente como partículas con actividad específica. Aunado a lo anterior los procesos de obtención y de interacción en los sistemas aún no son completamente conocidos.

Por lo anterior el objetivo de esta investigación es evaluar las interacciones intra e intermoleculares entre nanowhiskas de celulosa y el poli(acrilato de butilo), así como determinar las propiedades de adhesividad y mecánicas de los materiales obtenidos.

El estudio de este sistema ofrece un avance en el conocimiento de su interacción hacia otros polímeros, modificación y adhesión superficial; con esto, nuevos compuestos, tal como adhesivos podrían tener un alto impacto en tecnología de la madera y en el área biomédica.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo General**

Estudiar experimentalmente y teóricamente las interacciones moleculares entre el poli(acrilato de butilo) (PBA) y nanowhiskas de celulosa (NWC) obtenidos por hidrólisis química y enzimática para evaluar su posible aplicación como adhesivo.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar el poli(acrilato de butilo) a partir del acrilato de butilo, a través de una solución polimérica radicática.
- Obtener nanowhiskas de celulosa a partir de dos métodos, hidrólisis química y enzimática utilizando la enzima celulasa.
- Conocer las variaciones estructurales, morfológicas de los polímeros obtenidos.
- Obtener una matriz de poli(acrilato de butilo) con nanowhiskas de celulosa incorporadas.
- Analizar las propiedades de adhesividad.
- Estimar las condiciones de la interacción nanowhiskas de celulosa/poli(acrilato de butilo) empleando simulación computacional

### 1.3 JUSTIFICACIÓN

Recientemente las fibras naturales de celulosa han sido ampliamente utilizadas para el desarrollo de diferentes materiales debido a su biodegradabilidad, baja densidad, amplia disponibilidad; así como por sus bajos costos. Los nanowhiskas de celulosa son obtenidos por hidrólisis ácida de esta forma las regiones amorfas presentes en la celulosa son completamente hidrolizadas y generan alta cristalinidad. Sin embargo, el uso de ácido sulfúrico concentrado presenta diversas desventajas tales como modificación superficial de la celulosa, alta corrosión e incompatibilidad ambiental. Adicionalmente, otros métodos han sido usados para la obtención de nanowhiskas como es la sonicación de alta energía combinada con hidrólisis ácida, proceso en el cual el aislamiento y desintegración de la celulosa sin una severa degradación y con un razonable costo es todavía difícil de lograr. Por lo anterior, es altamente relevante en este proyecto el uso de la hidrólisis enzimática para la obtención de NWC, proceso que es ecológicamente amigable.

Por otra parte, en recientes años se ha puesto gran atención al reforzamiento de materiales combinando varias formas de celulosa como son microfibras y whiskas de celulosa, esto es debido al potencial de reforzamiento que ofrecen estos materiales y su inherente alta resistencia mecánica, además de su bajo peso, alta capacidad de biodegradación, adicionalmente la celulosa proviene de fuentes renovables. Sin embargo; Existen varias desventajas al utilizar estos materiales como reforzantes, como son la incompatibilidad que se manifiesta con la mayoría de las hidrofóbicas matrices poliméricas, las limitantes en el procesado por la temperatura y la absorción de agua. La presencia de agua absorbida en estos materiales decrece notablemente la interfacial adhesión para la mayoría de las matrices poliméricas.

Como es sabido, en el desarrollo de estos materiales se debe considerar la compatibilidad entre ellos, a partir de los cuales las propiedades finales del material serán reguladas por las interacciones moleculares existentes. Por lo tanto, en este proyecto se plantea una metodología para promover y estudiar las interacciones entre NWC y el PBA con el propósito de minimizar las características antes expuestas y a la que vez se obtiene un material con doble funcionalidad.

#### **1.4 HIPÓTESIS**

Considerando las ventajas que posee la escala nanométrica en relación al área superficial que se genera en las macromoléculas, se obtendrán nanowhiskas de celulosa a través de la hidrólisis química y enzimática. Una gran área superficial, como aquella que presentan los nanowhiskas, permite mayores puntos de interacción molecular con el poli(acrilato de butilo) generando reforzamiento entre ellos. Por ello, es importante, comprobar con un trabajo de simulación que permita establecer las asociaciones moleculares entre los polímeros y corroborarlos experimentalmente.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Nanotecnología

En el presente siglo las ciencias están creciendo a una velocidad exponencial. Uno de los mayores adelantos interdisciplinarios donde convergen áreas como química, física, biología, ingeniería entre otras, es la nanotecnología. La nanotecnología es un avance radical e innovador, el cual está incidiendo directamente sobre todos los sectores de la economía (Moncada 2007). Esto se basa en la caracterización, desarrollo y la manipulación de estructuras a nivel nanométrico ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Un nanómetro representa la longitud de una pequeña molécula. Así, la nanotecnología genera un nuevo planteamiento centrado en la comprensión y el dominio de las propiedades de la materia a una escala que ofrece propiedades diferentes y, muchas veces, sorprendentes.

La nanotecnología puede definirse como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. El control a nanoescala supone la habilidad de fabricar productos y construir máquinas con precisión atómica. Fabricar a escala "nano" significa poder acceder y manipular las estructuras moleculares y sus átomos (Pataquiva Mateus 2011).

Aunque la palabra nanotecnología es relativamente nueva, la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es; además, tales estructuras han existido en la tierra desde el mismo origen de la vida (Poole and Owens 2007).

Abarcando a varias ciencias, la nanotecnología implica proyección de imagen, medición, modelado y manipulación a esta escala de longitud.

Los beneficios potenciales de la nanotecnología han sido reconocidos por muchas industrias y algunos productos comerciales ya han sido manufacturados, por ejemplo, en la microelectrónica, aeroespacial y farmacéutica. La evolución de estas industrias es impulsada por la investigación fundamental y aplicada en física, química, biología, ingeniería y ciencia de los materiales. De esta manera, la nanotecnología permite a los

científicos medir, controlar y manipular la materia a escala nanométrica para cambiar las propiedades y funciones de una manera beneficiosa.

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, nanoemulsiones, emulsiones múltiples y multicapa nanoestructuradas, nanolaminados, nanopartículas biopoliméricas, nanocompositos, nanotubos, entre otros (Weiss, Takhistov and McClements 2006).

## **2.2 Aspectos generales de los polímeros**

La palabra polímero se deriva del griego poli y mero, que significan mucho y partes respectivamente (Seymour and Carraher 1995). Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, ramificada o interconectada formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero (Billmeyer 1975). Es decir, la polimerización es la unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas muy grandes (Morrison and Boyd 1998).

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización. El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10,000 y 1,000,000 g/mol (Billmeyer 1975).

### **2.2.1 Clasificación de los polímeros según su composición**

Las reacciones a través de las cuales los monómeros se combinan para formar los polímeros se conocen como reacción de polimerización (Gomis 2012).

Según su composición se ha estudiado la polimerización de un solo compuesto monómero para formar un homopolímero, o sea un polímero hecho de unidades idénticas. En la polimerización de dos o más monómeros, se obtiene un heteropolímero, o sea, un polímeros

que contiene dos o más monómeros en la misma molécula. Estas unidades pueden variar desde un ordenamiento completamente aleatorio hasta una alternación estricta a lo largo de la cadena (Morrison and Boyd 1998).

### 2.2.2 Clasificación de los polímeros según su origen

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos de diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros (como la celulosa) presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen mayor interés desde el punto de vista comercial (Gomis 2012). Ejemplo del uso de estos polímeros están: los plásticos, el caucho sintético, las pinturas y recubrimientos, los adhesivos, los materiales textiles sintéticos, las resinas endurecedoras, etc. (Besednjak and Dietrich 2009).

### 2.2.3 Clasificación según su estructura de polimerización

Cuando las reacciones de polimerización no existen reacciones secundarias, se obtienen polímeros lineales, no ramificados, como el que se muestra en la figura 2.1. Bajo ciertas condiciones de polimerización se obtienen ramificaciones que pueden ser cortas o largas. Las propiedades de los polímeros variarán considerablemente dependiendo de existencia o no ramificaciones y de la longitud de las mismas (Gomis 2012).

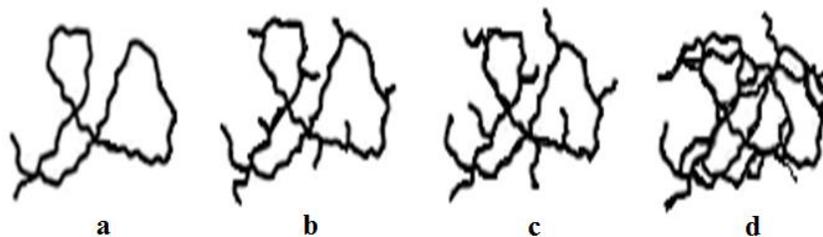


Figura 2. 1. a) Polímero lineal sin ramificaciones, b) con ramificaciones cortas, c) con ramificaciones largas y d) polímero entrecruzado.

### 2.2.4 Polimerización de acuerdo a su reacción

En 1929 W. H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos, polímeros de condensación y de adición. Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena de polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero del que está formado (o al que puede ser

reducido). Los polímeros de adición son aquellos en los que esta pérdida de una pequeña molécula no tiene lugar (Billmeyer 1975).

### 2.2.5. Propiedades físicas de los polímeros

Los términos cristalino y amorfo indican las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La figura 2.2 muestra un esquema de estos sistemas. En estado sólido, algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. El término cristalino se utiliza con frecuencia, aunque ningún polímero es completamente cristalino.

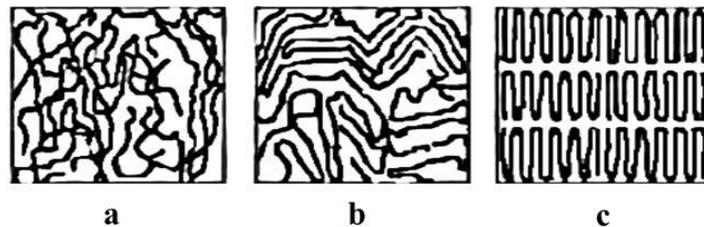


Figura 2. 2. a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino.

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero, limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes (Gomis 2012).

## 2.3 Celulosa

La celulosa fue descubierta por primera vez por el científico francés Anselme Payen en 1838, después de tratar el tejido vegetal de un sólido fibroso resistente a ácidos y amoniacó (Klemm et al. 2005). La celulosa es un polímero lineal. Una fibra de celulosa se compone de haces de microfibrillas donde las cadenas de celulosa se estabilizan lateralmente por hidrógeno inter-e intra molecular como lo muestra la figura 2.3 (Pu *et al.* 2008).

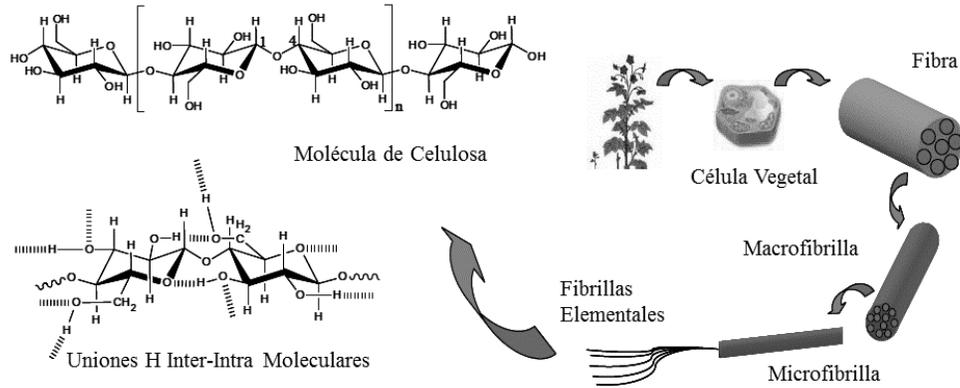


Figura 2. 3. Esquema de la fibra de celulosa.

La celulosa es el polímero orgánico natural más abundante y una materia prima potencial para producir combustibles líquidos o gaseosos y materias primas para la industria química. Se calcula que la fotosíntesis produce entre  $10^{11}$  y  $10^{12}$  toneladas de celulosa por año (Yúfera 1995). Así también, es el componente principal de las paredes celulares de las plantas y el hidrato de carbono más ampliamente extendido. A la celulosa se le asigna la siguiente estructura figura 2.4.

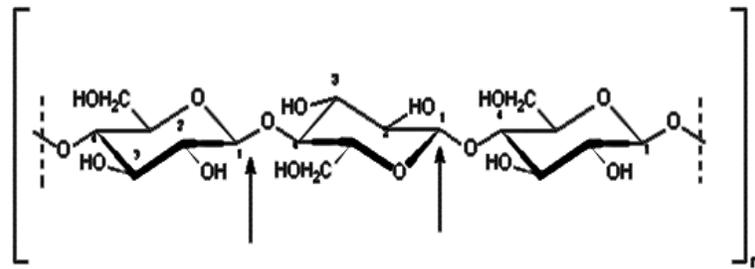


Figura 2. 4. Fragmento de las cadena de celulosa.

Las moléculas de D-glucosa en la celulosa están unidas en la forma  $\beta$ -glucosídica. La celulosa forma largas cadenas debido a la fluctuante ordenación especial de los puentes de hidrógeno, que se unen en forma de haz (Beyer and Walter 1987).

### 2.3.1 Estructura molecular

La celulosa es un homopolímero  $\beta$ -D-anhidroglucopiranososa donde las unidades monoméricas están unidas a través de enlaces éter intermediarios C-1 de una unidad monomérica y C-4 de la adyacente unidad monomérica figura 2.5. Como se ilustra, cualquier otra unidad monomérica se hace girar aproximadamente  $180^\circ$  sobre el eje largo

de la cadena de celulosa en comparación con dos unidades vecinas monoméricas. Debido a esta rotación, la celobiosa es generalmente considerada como la unidad de repetición del polímero de celulosa. Las longitudes de la cadena de celulosa pueden ocupar de 700 a 25.000 unidades de glucosa, dependiendo de la fuente.

Como resultado del gran número de grupos hidroxilo, moléculas de celulosa forman fácilmente enlaces de hidrógeno con otras moléculas de celulosa para dar estructuras altamente cristalinas (Baumann and Conner 1994).

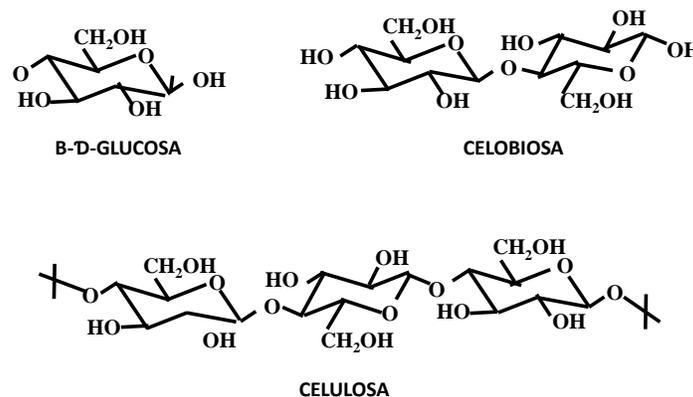


Figura 2. 5. Fragmento de una cadena de celulosa.

La madera contiene alrededor de un 50% de celulosa. Las fibras más importantes comercialmente, como el algodón o el lino, son casi exclusivamente celulosas. La hidrólisis de la celulosa produce celobiosa y, en último término, glucosa. La composición de la celulosa corresponde a  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , donde  $x$  es un número muy elevado. Una representación más adecuada de la cadena de la celulosa es aquella en la que los anillos se dibujan de tal forma, que muestran su conformación en forma de silla como se muestra en la figura 2.6 (Geissman 1973).

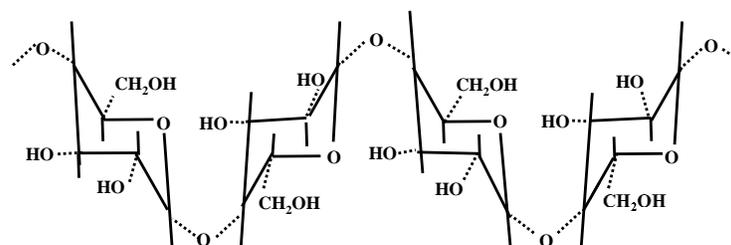


Figura 2. 6. Celulosa en conformación de silla.

Su estructura es una cadena lineal de unidades de glucopiranosas unidas entre sí por enlaces  $\beta$ -glicosídicos entre el carbono 1 de una unidad y el grupo hidroxilo del carbono 4 de otra unidad. Es decir, consiste en largas cadenas de anillos de seis eslabones en la conformación silla más estable, con todos los sustituyentes más voluminosos en las posiciones ecuatoriales.

Las cadenas individuales de celulosa están asociadas entre sí formando estructuras regulares que poseen ciertas propiedades cristalinas. Entre 100 y 200 moléculas de celulosa, aproximadamente, se agrupan formando grandes unidades estructurales. Si bien la naturaleza exacta de las interacciones entre estas moléculas no se ha determinado, parece ser que los enlaces por puentes de hidrógeno entre las cadenas individuales vecinas juegan un papel fundamental en la determinación de la fuerza y la rigidez de la celulosa como soporte estructural (Ege 1997).

La ultraestructura de la celulosa es en gran parte debido a la presencia de enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Enlaces por puentes de hidrógeno entre las cadenas son existentes, además de enlaces de hidrógeno dentro de las cadenas de celulosa podría introducir orden o desorden en el sistema, dependiendo de su regularidad (O'Sullivan 1997).

### **2.3.2 Solubilidad de la celulosa**

La celulosa es una sustancia incolora, insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Se disuelve bien en una disolución amoniacal de hidróxido de cobre (II). También es soluble en ácido clorhídrico concentrado, si bien tiene lugar una degradación a productos de bajo peso molecular (Beyer and Walter 1987).

La celulosa es muy resistente a la hidrólisis y exige condiciones muy fuertes de concentración ácida o de temperatura, lo que se debe a su estructura compacta y cristalina. Algunos organismos (bacterias, hongos, etc.), segregan enzimas celulolíticas (celulasas) capaces de hidrolizar la celulosa (Yúfera 1995).

### **2.3.3 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 (MEB), espectroscopia Infrarroja (FTIR), Espectroscopia de Raman, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X y Análisis Térmicos entre los cuales se cuenta con el Análisis térmicogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido.

El análisis de la celulosa por medio de MEB permite evidenciar el tamaño de fibra, poros, morfología y topografía. Mientras que por medio del análisis de FTIR y Raman se obtiene información sobre la estructura molecular y grupos funcionales de la celulosa, así como de su pureza. 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.

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 espectroscopia de UV y laser (Hon and Shiraishi 2000).

### **2.3.4 Usos y aplicaciones**

La celulosa es uno de los materiales más utilizados por el hombre desde tiempos remotos y en la actualidad se encuentra comercialmente disponible en una gran variedad de presentaciones, siendo el papel una de las más conocidas. Se estima que al año se sintetizan 180 billones de toneladas de celulosa principalmente por las plantas, por lo que constituye una de las reservas de energía renovable más abundante en la naturaleza. Por varias décadas los esfuerzos de muchos investigadores se han concentrado en buscar alternativas para el uso de este polisacárido como materia prima para obtener glucosa, mediante su hidrólisis, que al utilizarla como sustrato en la industria de fermentaciones permitiría obtener una

gama amplia de productos; entre ellos etanol para su uso como combustible (Mejía *et al.* 2002).

## **2.4 Nanowhiskas de celulosa**

Fueron definidas por Eichhorn como la forma fibrosa de la celulosa producidas por una hidrólisis ácida, con dimensiones laterales que van desde 3 hasta 30 nm (Eichhorn 2011). Durante los últimos veinte años, investigación sobre nanowhiskas de celulosa (NWC) se ha desarrollado ampliamente.

Las NWC se definen como una vara alargada como cristales con una dimensión de 100-1000 nm de longitud y 5-50 nm de diámetro, típicamente obtenido por hidrólisis ácida de fibras de celulosa. Importantes investigaciones se han dedicado a explorar la preparación y propiedades de las NWC de diversas fuentes celulósicas (Dash and Ragauskas 2012). Se observó que las dimensiones y las propiedades de la nanowhiskas varían en función de su fuente, así como las condiciones de hidrólisis empleadas (Terech, Chazeau and Cavaille 1999). Otros métodos, tales como la hidrolisis enzimática y la desintegración mecánica también se han utilizado (Oksman *et al.* 2006). Estudios recientes sobre NWC y sus derivados indican las posibles aplicaciones biomédicas de las nanowhiskas de celulosa (Dash and Ragauskas 2012).

Las fibras vegetales son una fuente importante de celulosa para la extracción de nanowhiskas. Durante los últimos años, numerosos procesos se han desarrollado para extraer nanowhiskas de diferentes fibras. Las NWC tienen una gran potencial para reforzar las propiedades mecánicas de diferentes polímeros y su producción se espera que crezca en un futuro próximo.

### **2.4.1 Obtención de nanowhiskas celulosa**

La celulosa es el componente estructural de la pared celular de las plantas verdes y algunas algas. Esto hace que sea uno de los más abundantes polímeros de origen natural en la tierra. La celulosa ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de papel. Una fibra de celulosa es un paquete compuesto de varias nanofibras de celulosa. Estas nanofibras tienen una parte amorfa y una parte cristalina conocida como NWC.

A pesar de que la celulosa es abundante, las NWC aún no están disponibles comercialmente. Las NWC son en forma de barra cristales que se pueden obtener por hidrólisis ácida.

Las NWC se han aislado a partir de la celulosa cristalina utilizando hidrólisis ácida y ultrasonido (Lee, Park and Kim 2013). El proceso de hidrólisis ácida inicialmente produce celulosa micro – cristalina donde normalmente se obtienen un tamaño de alrededor de 15-40 micras (Li *et al.* 2010). Un módulo elástico alto (120-140 GPa), y por lo tanto se han utilizado ampliamente como material de refuerzo en biopolímeros (Herrera, Mathew and Oksman 2012).

Incorporando alrededor del (0.1 y 0.5% en peso) de NWC sobre la base que se quiere reforzar (Lee *et al.* 2013). Las NWC presentan excelentes propiedades mecánicas (Li *et al.* 2010).

#### **2.4.2 Hidrólisis con ácido sulfúrico**

El tratamiento con ácido sulfúrico entre 60-70% para la generación de NWC, puede variar de 10 min a 70 °C a 3 horas a 45°C dependiendo del ácido que se utilice. La reacción es típicamente inactivada mediante adiciones repetidas de agua desionizada. El sedimento de los NWC, se neutraliza mediante centrifugaciones repetidas y diálisis frente a agua desionizada hasta que el pH de la suspensión de NWC no cambie, todos los iones H<sup>+</sup>, necesitan ser removidos excepto los asociados a la superficie de los NWC. Finalmente, el tratamiento de ultrasonido es necesario para así separar los NWC, donde la solución debe mantenerse enfriada para evitar el sobrecalentamiento lo que podría causar desulfatación.

En la hidrólisis acida, las propiedades de los NWC van relacionadas directamente a los efectos con la variación de temperatura, el tiempo y duración del tratamiento de ultrasonido.

El contenido de azufre y carga superficial de los NWC aumentan gradualmente al aumentar el tiempo de hidrólisis. El tamaño de partícula disminuye dentro de los primeros 5 minutos de tratamiento con ultrasonidos, pero ningún otro cambio sea observado tras tratamientos

prolongados, mientras que la carga en la superficie de los NWC se mantiene constante (Dong, Revol and Gray 1998).

#### 2.4.2.1 Sulfatación de celulosa durante la hidrólisis con ácido sulfúrico

Durante la hidrólisis con ácido sulfúrico, la reacción de sulfatación es típica. Se introducen las cargas negativas a la NWC generando una repulsión estática que mejora su estabilidad. La reacción de sulfatación de los grupos hidroxilos primarios y secundarios de la celulosa es parecida a la de otros alcoholes. La división de la cadena compete con la esterificación, pero puede ser bastante controlada en condiciones apropiadas. El mecanismo de la reacción de sulfatación de la molécula de celulosa se muestra en la figura 2.7, donde el ión de sulfato de hidrógeno,  $\text{HSO}_3^-$  es la especie sulfatadora.

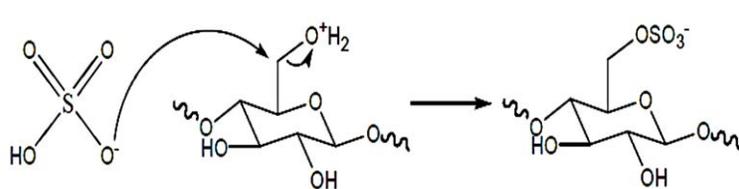


Figura 2. 7. Mecanismo de la sulfatación de los grupos hidroxilo de celulosa durante la hidrólisis con el ácido sulfúrico.

Entonces, el oxígeno primario o secundario de los grupos hidroxilo de la moléculas de celulosa se protona. En el último paso, el ion sulfato ataca el carbono conectado al oxígeno del hidroxilo protonado y una molécula de agua es perdido, y se forma un éster de celulosa.

#### 2.4.2.2 Hidrólisis química

La hidrólisis de la celulosa comienza con la reacción de protón ácido y oxígeno en los enlaces de dos unidades de glucosa. Entonces, una separación se produce en el enlace CO, y se forma un carbocatión cíclico (Joksimović and Marković 2007). En el siguiente paso, después de una adición rápida de agua, se forma una molécula de celulosa hidrolizada y se libera el protón. En el primer paso, la protonación tiene dos vías, el dominante es en O1 y el otro es a O5. La ilustración del mecanismo de la hidrólisis ácida se muestra en la figura 2.8.

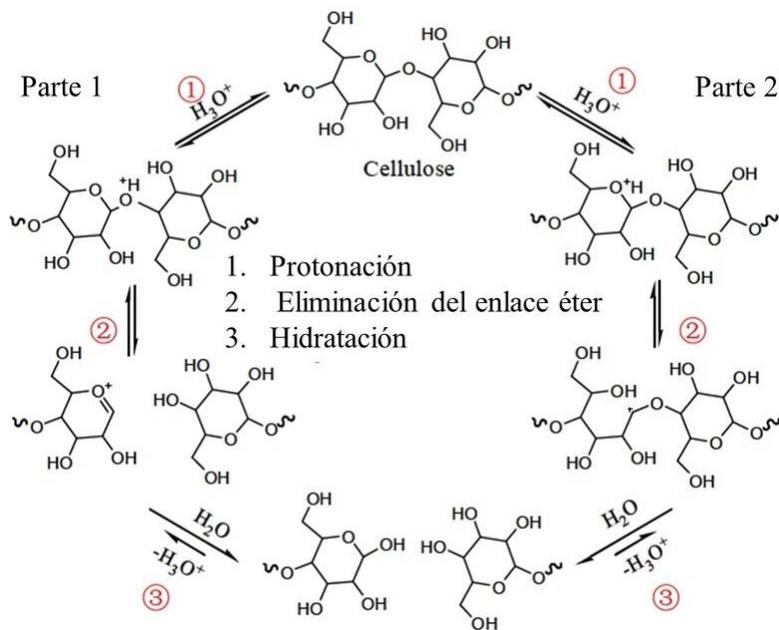


Figura 2. 8. Mecanismo de la hidrólisis ácida

### 2.4.3 Hidrólisis enzimática

La hidrólisis es un proceso químico que genera una escisión de la molécula de celulosa por introducción de una molécula de agua entre dos glucosas adyacentes.

La hidrólisis enzimática de la celulosa es llevada a cabo por enzimas celulasas que poseen una alta especificidad. Las condiciones de uso de la hidrólisis enzimática son suaves (pH 4,8 y temperatura entre 45-50°C) y no posee el inconveniente de la corrosión.

Bacterias y hongos son capaces de producir celulasas para la hidrólisis de materiales lignocelulósicos y otros. Estos microorganismos pueden actuar en condiciones aeróbicas o anaeróbicas. Algunos microorganismos capaces de producir celulasas son las bacterias del género *Clostridium*, *Bacteroides*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* y *Streptomyces*. Las celulasas comerciales están centradas en hongos como *Sclerotium rolfsii*, *Phanerochaete chrysosporium* y especies de *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* y *Penicillium*.

Las celulasas son usualmente una mezcla de varias enzimas. Al menos tres grupos de celulasas están involucradas en el proceso de hidrólisis figura 2.9:

- Endoglucanasas: estas atacan las regiones internas de baja cristalinidad en las fibras de celulosa, creando cadenas libres de enlaces.

- Exoglucanasas o celobiohidrasas: degradan las moléculas por la eliminación de unidades de celobiosa desde los extremos de las cadenas.
- $\beta$ -glucosidasas: hidrolizan celobiosa para producir glucosa.

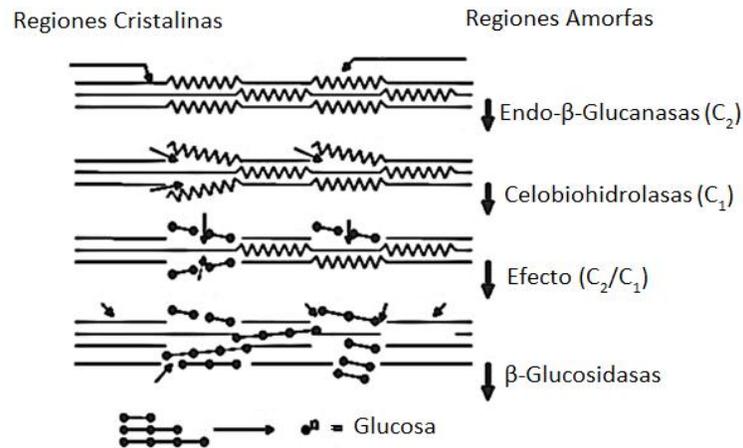
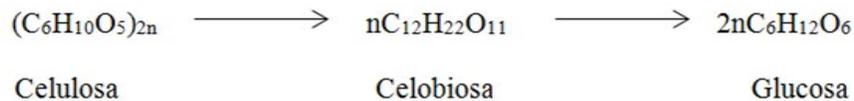


Figura 2. 9. Mecanismo de hidrólisis enzimática de la celulosa.

Este complejo proceso puede ser representado por la siguiente reacción:



Endoglucanasa presentan ataques al azar e hidroliza la región amorfa mientras las exoglucanasas atacan a la cadena del polímero de celulosa a partir de la reducción o extremos no reductor. Las celobiohidrolasas hidrolizan la celulosa, ya sea en el C1 o el C4 termina usando una proteína en cada caso, en unidades de celobiosa. Los CNW son producidos a partir de la región cristalina de la fibra de celulosa, la selectividad de las endoglucanasa para hidrolizar las regiones amorfas dejando los CNW cristalinos (Filson, Dawson-Andoh and Schwegler-Berry 2009).

Hay varios tipos de sinergia como: a) endo-exo, entre endoglucanasas y exoglucanasas, b) exo-exo, entre exoglucanasas que procesan los extremos reductores y no reductores, 3) exoglucanasas y  $\beta$ -glucosidasas que remueven la celobiosa como productos de las dos primeras enzimas. Los sistemas enzimáticos actúan de manera coordinada para incrementar la eficiencia de la hidrólisis de la celulosa.

Además de estos tres grupos principales de enzimas celulasas existen otras enzimas que atacan la hemicelulosa como las glucoronidasas, acetilsterasas, xilanasas,  $\beta$ -xilosidasas, galactomanasas y glucomanasas.

#### **2.4.3.1 Propiedades de las celulasas**

Las celulasas son proteínas de los procesos naturales de fermentación, capaces de degradar la celulosa. En realidad, una enzima de celulasa es una mezcla de diversos componentes enzimáticos, formando lo que se denomina un “complejo enzimático”, que actúa de forma sinérgica en la degradación de la celulosa. Este complejo enzimático está formado por tres tipos de enzimas: endoglucanasas o celobiohidrolasas y  $\beta$ -glucosidasa. Mediante un mecanismo de hidrólisis catalítica, todos los componentes de las celulasas producen la ruptura del  $\beta$ -1,4-glicosídico del polímero celulósico, aunque cada uno de ellos actúa de forma específica.

La primera etapa en la degradación hidrolítica de las regiones amorfas, por medio de las endoglucanasas, que atacan de forma estadística el enlace  $\beta$ -1,4-glicosídico de las regiones amorfas del polímero de celulosa, produciendo múltiples cadenas de polímeros de diversas longitudes. En la etapa siguiente actúan las celobiohidrolasas, cuya acción se limita al extremo no reductor de la cadena, presentando una elevada actividad frente a la celulosa amorfa y dando como producto celobiosa (dímero de  $\beta$ -1,4-glucosa). Esta enzima presenta gran afinidad por la celulosa, por lo que también degrada lentamente las cadenas terminales de las regiones cristalinas accesibles del polímero, produciendo celobiosa. Finalmente, las  $\beta$ -glucosidasas hidrolizan las cadenas de celobiosa y celooligosacáridos solubles, produciendo glucosa. Este proceso no sólo completa la degradación de la celulosa, sino que elimina la acumulación de celobiosa que actuaría como inhibidor de las celobiohidrolasas, en la segunda etapa del mecanismo de hidrólisis.

### **2.5 Importancia de las nanofibras de celulosa**

La celulosa representa una nueva y emergente fuente biológica utilizadas para el refuerzo de compuestos como la adición de nanofibras (nanowhiskas). Varias formas de biomasa lignocelulósica son materias primas potenciales para la producción de estos nuevos materiales de refuerzo. Estas son fuentes potenciales también renovables, sostenibles,

abundantes y baratas. Además, las nuevas nanofibras son de baja densidad y alta resistencia (Eichhorn *et al.* 2010). Debido a la presencia de grupos hidroxilo en la superficies de nanocristales de celulosa, sus superficies son reactivas, haciéndolas candidatos adecuados como material de refuerzo para la fabricación de composites (Favier, Chanzy and Cavaille 1995). En consecuencia, hemos sido testigos de la creciente aplicación de nanocristales de celulosa como materiales de refuerzo para materiales nanocompuestos poliméricos reforzados. Estas nano- biofibras mejoran la resistencia del nanocompuesto resultante (Filson *et al.* 2009).

Como resultado, la celulosa no es en sí misma útil como un adhesivo. En su lugar, la celulosa se convierte en diversos derivados que se pueden utilizar en la formulación de adhesivos. Ambas reacciones de esterificación y eterificación pueden llevarse a cabo en los grupos hidroxilo de la celulosa (Baumann and Conner 1994).

En los últimos años, ha habido interés en los polímeros que contienen enlaces polares iónicos, u otras entidades, capaz de asociación intermolecular. Los investigadores han llegado a la conclusión de que los enlaces de hidrógeno contribuyen al aumento de la viscosidad y son responsables de las interacciones interfaciales.

La presencia de enlaces de hidrógeno aumenta la viscosidad y la fuerza cohesiva de los polímeros en aplicaciones de adhesivos (Cheng *et al.* 2012).

## **2.6 Poli(acrilato de butilo)**

Los polímeros de n-butyl acrilato (AB) son ampliamente utilizado como una base para adhesivos de ingeniería. Sin embargo, junto con aplicaciones técnicas, tales materiales también son utilizados en medicina y la biología (Sivtsov and Lavrov 2007). También se puede utilizar como un segmento suave en elastómeros termoplásticos debido a su baja temperatura de transición vítrea y la durabilidad (Wang 2011).

El poli(acrilato de butilo) (PAB) exhibe interacciones pobres con grupos hidroxilo generados por reacciones de sol-gel debido a su naturaleza (Costa, Lameiras and Vasconcelos 2003). Este polímero es importante para una serie de aplicaciones tecnológicas, estas incluye la

fabricación de pinturas, formulaciones de hormigón, y la adhesión sensible a la presión (Schofield and Badyal 2006).

## 2.7 Generalidades sobre adhesión

La adhesión es un fenómeno físico-químico. A nivel molecular se tienen las siguientes definiciones para la adhesión y cohesión. En este último caso, el rendimiento global depende críticamente de una combinación de unión fuerzas interfacial, reología y las propiedades viscoelásticas (Kaelble 1971).

Se puede definir adhesivo a aquella sustancia que aplicada entre las superficies de dos materiales permite una unión resistente a la separación. Denominamos sustratos o adherentes a los materiales que pretendemos unir por mediación del adhesivo, figura 2.10. El conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la interface adhesivo/adherente recibe el nombre de adhesión.



Figura 2. 10. Esquema básico de la unión de un adhesivo.

Un concepto distinto es el de Adhesivo biocompatible, que incluye cualquier adhesivo natural o sintético que vaya a entrar en contacto con tejidos vivos o fluidos biológicos y, en consecuencia, tenga que ser idóneo para aplicaciones biomédicas de corta o larga duración. Los mecanismos específicos de adhesión encontrados en la naturaleza son diversos: anclaje, succión, fricción, adhesión seca y húmeda, etc. (Bermejo).

### 2.7.1 Rugosidad superficial

La rugosidad superficial es de gran influencia en la resistencia de la adhesión. La relación exacta entre resistencia, durabilidad y rugosidad superficial es difícil de prever y puede variar entre adhesivos. Superficies rugosas proporcionan un anclaje mecánico para el

adhesivo, pero pueden quedar atrapados pequeños volúmenes de aire, causando un mojado incompleto. Es posible que los adhesivos rígidos sean más compatibles con superficies suaves (lisas) que los adhesivos flexibles a causa de la ausencia de puntos de rugosidad que eviten la aparición de puntas de tensión que a su vez podrían actuar como iniciadores de la fractura. Los adhesivos flexibles pueden deformarse bajo tensiones y resistir la rotura o el desgarro, de modo que la rugosidad no es un factor crítico para su uso (Schneberger 1983).

### **2.7.2 Viscosidad del adhesivo**

La viscosidad del adhesivo debe ser adecuada a la estructura geométrica fina y al estado energético de la superficie. Esto significa que las desigualdades de la superficie deben ser rellenadas y que las capas de adhesivo deben tener un espesor capaz de recubrir las holguras entre los sustratos. De ser así, la totalidad de la superficie podrá participar en la adherencia (Schneberger 1983).

## **2.8 Pruebas de adhesividad**

Los métodos de prueba de adherencia determinan qué tan bien un pegamento hace su trabajo de mantener dos tipos de materiales enlazados en conjunto. Las propiedades de rendimiento de un adhesivo sensible a la presión particular, varían ampliamente dependiendo de la aplicación particular. Sin embargo, la mayoría de los adhesivos sensibles a la presión se pueden describir en tres parámetros. Las pruebas también pueden referirse a la capacidad para mantener los componentes eléctricos unidos entre sí y para mantener las etiquetas pegadas en el embalaje. Los tres tipos más comunes de este tipo de métodos son la prueba de resistencia a la tracción, la prueba de desprendimiento de 180 grados y la prueba de cohesión. Éstos se miden generalmente por medio de los métodos de prueba desarrollados y publicados por el uso de presión sensible del consejo de cinta.

### **2.8.1 Métodos de ensayo: TACK – Pegajosidad**

El tack (pegajosidad en español) es una de las más importantes propiedades de los adhesivos. El tack se utiliza para medir la adhesión inicial. Es la fuerza de resistencia de la lámina adherida sobre una superficie en condiciones concretas (mínimo tiempo y presión de contacto excepto la del peso del papel).

### 2.8.1.1 Medición de la pegajosidad inicial (“Quick Stick”) medición (Loop Tack) (PSTC-5)

Es la propiedad de una cinta a adherirse a una presión permitiendo que se adhiera a la superficie como se observa en la figura 2.12.



Figura 2. 11. Medidor de la dureza inmediata de un adhesivo.

### 2.8.1.2 Medición de la pegajosidad de bola (“Rolling Ball Tack”) (PSTC-6)

El ensayo de pegajosidad de bola rodante figura 2.13 es la capacidad del adhesivo para formar una unión entre la superficie de dos materiales sin ninguna presión.

El ensayo de pegajosidad de bola rodante es un método de tratar de cuantificar la capacidad de un adhesivo a adherirse rápidamente a otra superficie.

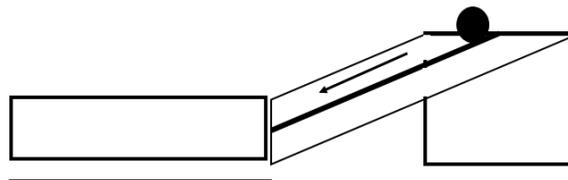


Figura 2. 12. Esquema básico rodamiento de la bola y medición de la distancia.

### 2.8.2 Método de ensayo: PEEL

Es la fuerza requerida para retirar un producto sensible a la presión a partir de un sustrato dado y es una medida aproximada de la adherencia del adhesivo al sustrato. Medido a menudo a un ángulo de 180° a una velocidad de retiro de 300 mm/min como se observa figura 2.14.

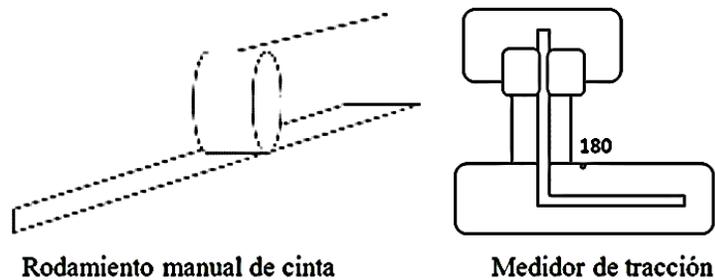


Figura 2. 13. Medidor de la habilidad que tiene el adhesivo de mojar la superficie y adherirse a su sustrato.

### 2.8.3 Método de ensayo: SHEAR

Es la capacidad de adherencia al corte (resistencia al cizallamiento) de la cinta para resistir las fuerzas estáticas aplicadas en el mismo plano. El procedimiento ayuda a determinar la capacidad de una cinta sensible a la presión para permanecer adherido bajo una carga constante aplicada en paralelo a la superficie de la cinta y el adhesivo.

## 2.9 Métodos de caracterización

El estudio de las superficies poliméricas ha sido de gran importancia para la ingeniería y manufactura. Hoy en día, con el desarrollo de nuevos instrumentos y teorías, este campo en la ciencia de los polímeros ha crecido rápidamente para comprender el fenómeno superficial a nivel molecular (Sperling 2005).

Las muestras se analizarán con técnicas de espectroscopia UV-Vis, espectroscopia por infrarrojo, microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X, usada para el análisis de la celulosa, así también para el caso de las nanopartículas derivadas de esta, permitiéndonos tener un conocimiento de su constitución, morfología, estructura, etc.,.

### 2.9.1 Espectroscopía UV-Vis

La región ultravioleta –visible del espectro electromagnético, que se extiende de unos 200 a unos 800 nanómetros, es la región espectral más utilizada en análisis químico. Los instrumentos que se utilizan en el visible y el ultravioleta son comunes, relativamente sencillos y bien adaptados al análisis cuantitativo (Walton and Reyes 1983).

La espectroscopía ultravioleta y visible (UV/Vis) proporciona información acerca de compuestos que tienen enlaces UV/Vis dobles conjugados. La luz ultravioleta y la luz

visible tienen justo la energía adecuada para causar una transición electrónica en una molécula, esto es, para promover a un electrón desde un orbital molecular a otro de mayor energía. Dependiendo de la energía necesaria para efectuar la transición electrónica, una molécula absorberá luz (UV/Vis) (Bruice, y Pozo and Farfán 2008).

El cálculo de concentraciones en esta región está dado por la Ley de Lambert-Beer, que constituye la base de los métodos designados bajo el término general de colorimetría.

## 2.9.2 Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Este tipo de espectroscopía Infrarroja determina las interacciones o cambios estructurales en los diversos materiales obtenidos, por medio de su absorción a determinada energía de vibración (estiramiento y deformación) de los enlaces químicos presentes en la estructura molecular. 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. Esta técnica también permite cuantificar el número de enlaces presentes.

Cada compuesto químico tiene asociado un espectro infrarrojo característico, donde los máximos de absorción corresponden a determinadas energías de vibración (tensión, flexión, etc.) de los enlaces químicos presentes. Figura 2.11.

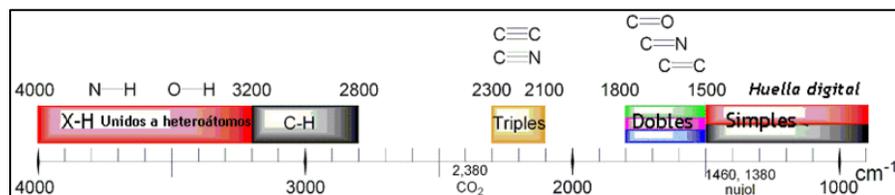


Figura 2. 14. Esquema de absorciones IR.

## 2.9.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la

comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

El MEB puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En fibras textiles el MEB se utiliza para examinar:

- Detalles superficiales de fibras
- Modificaciones en las formas de las fibras o en detalles superficiales
- Dañado de fibras
- Construcción de hilos y tejidos
- Fractografía de fibras rotas por diferentes causas
- Urdimbre
- Dimensiones de características de fibras desde diferentes ángulos
- Estudio químico y estructural de obras de arte, alteración de monumentos, control de calidad, identificación de pigmentos (restauración, autenticación).

#### **2.9.4 Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. El haz incide 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.

$$n\lambda = 2 * d * \text{Sen}\theta$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es la distancia entre los ángulos incidentes y los planos de dispersión.

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite la identificación de fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, en su aspecto cualitativo y cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fases, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X (Harwood 1971).

## **2.10 Simulación molecular**

Durante los últimos diez años, ha habido una gran expansión en la capacidad para recabar y procesar datos generados en experimentos. Esta capacidad se ha logrado a partir de grandes avances tecnológicos relacionados con el aumento en la sofisticación instrumental, la automatización y otros acontecimientos relacionados. Además, la disponibilidad de poderosas computadoras ha permitido trabajar en problemas científicos de una magnitud previamente inaccesibles, es decir, propicia que se puedan realizar experimentos en los que el número de variables a procesar es, muy grande.

La simulación molecular se ha desarrollado atendiendo teorías sobre el comportamiento y el acomodamiento de los átomos en los materiales (Rapaport 2004). Incluyen todas aquellas técnicas computacionales que tienen como finalidad el estudio estructural tridimensional de las moléculas. Permiten simular su estructura y calcular la estabilidad (absoluta o relativa) de los distintos conformeros posibles para las mismas (Cirilo, Llombart and Tamargo 2003). Los métodos de simulación molecular son usados para investigar la estructura, dinámica y termodinámica de sistemas inorgánicos, biológicos y poliméricos. Esta técnica permite reducir tiempos y costos de investigación cuando se busca realizar síntesis de compuestos con posibilidades de aplicación en diversas áreas químicas y biológicas. Se ha demostrado que el modelado molecular es una poderosa herramienta en la caracterización de una gran cantidad de sistemas químicos. Muchas propiedades se pueden calcular con una precisión que es comparable a la capacidad experimental. La simulación de propiedades es especialmente importante para sistemas que son difíciles de estudiar experimentalmente,

debido a su limitada solubilidad en solventes comunes. En otros casos, el experimento en sí mismo, puede ser difícil ya sea debido a la sensibilidad para preparar la muestra o a las ambigüedades en la interpretación de resultados (Derecskei and Derecskei-Kovacs 2006).

Accelrys Materials Studio es un programa computacional de modelado y simulación, diseñado principalmente para líneas de investigación en química, materiales y desarrollo de farmacéuticos. Provee soluciones y aplicaciones para el estudio de materiales, estructura de cristales y procesos de cristalización, catálisis, propiedades de polímeros y relación estructura-actividad de las moléculas [www.accelrys.com].

Accelrys Materials Studio ha sido muy empleado para la simulación de macromoléculas en el ámbito biológico (Zhang et al. 2008) así como biomacromoléculas y para biopolímeros (Wang and Somasundaran 2005).

### 2.10.1 Enlace por puentes de hidrógeno

Se trata de la atracción electrostática entre el hidrógeno y otro átomo de gran electronegatividad (O, N, F) y volumen pequeño, se da entre moléculas polares. Se representa con líneas punteadas. Figura 2.15.

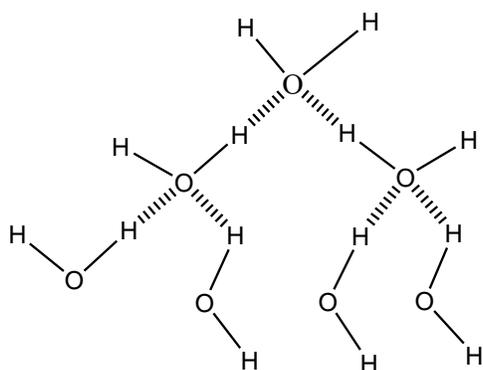


Figura 2. 15. Enlace por fuente de hidrógeno.

### 2.10.2 Fuerzas de Van der Waals

Son las fuerzas intermoleculares que resultan de la interacción mutua entre electrones y núcleos de átomos o moléculas, eléctricamente neutros, sumamente cercanos. Se presenta tanto en moléculas polares como no polares. Dos dipolos instantáneos pueden atraerse mutuamente y provocar la formación de dipolos en las moléculas vecinas. Si las moléculas

(dipolos) están suficientemente próximas y sus energías cinéticas son bajas, las fuerzas de Van der Waals seguirá existiendo por tiempo indefinido.

Mientras más potente sea la polaridad de las moléculas, mayor será la atracción de Van der Waals entre las moléculas. Como lo muestra la figura 2.16.

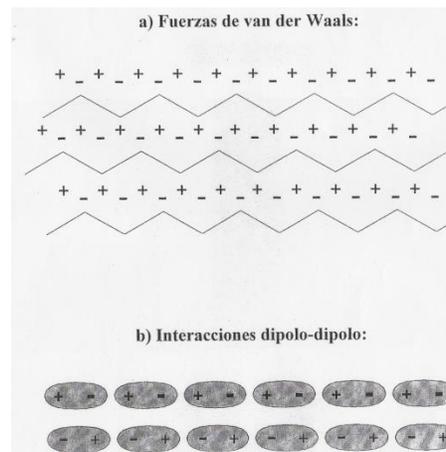


Figura 2. 16. Fuerzas de Van der Waals.

### 2.10.3 Celdas Amorfas

El módulo de celdas amorfas proporciona un conjunto de herramientas para la construcción de estructuras tridimensionales de líquidos a niveles moleculares y sistemas poliméricos. El módulo se basa en moléculas modeladas en una celda, reduciendo al mínimo los contactos cercanos entre átomos, garantizando al mismo tiempo una distribución realista de ángulos de torsión para cualquier campo de fuerza dado. Se pueden construir estructuras para cualquier número de componentes a una densidad elegida. Podemos enviar una sola estructura, o crear una trayectoria de múltiples realizaciones. Estas estructuras forman el insumo básico para la simulación y los flujos de trabajo de modelado con materiales amorfos, como la dinámica molecular, la optimización de la geometría, recocido y cálculos de extinción.

El módulo de celdas amorfas permite construir sistemas que contienen uno o más tipos de polímero o pequeñas moléculas a una densidad dada en una conformación realista, por ejemplo, sistemas de polímeros puros, copolímeros, dendrímeros, mezclas de polímeros, soluciones de polímeros, las membranas poliméricas cargadas con pequeñas moléculas, penetrantes y mayor sistemas de disolventes.

Empaca polímeros o moléculas pequeñas en las estructuras existentes. Por ejemplo la penetración en nanotubos, zeolitas y otras membranas inorgánicas, proteínas de solvato y otras biomoléculas grandes, depositando un recubrimiento de polímero sobre un sustrato, la creación de estructuras complejas de nanocompuestos.

Construir una capa de material confinado en una dirección elegida. Estas estructuras de capa se pueden utilizar en el generador de capa de, por ejemplo, para crear estructuras de polímero confinados entre dos capas metálicas.

De igual manera el programa de simulación molecular Forcite directamente puede realizar cálculos de energía, minimización y simulaciones de dinámica molecular, si desea acceder a la serie completa de opciones para realizar estos cálculos.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

### 3.1 Reactivos y materiales

Celulosa de *Eucalyptus saligna*. (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>

Facilitada por la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Polvo blanco, inodoro, soluble en ácido sulfúrico del 70-75%, ácido clorhídrico al 44%, ácido fosfórico al 85%. Tiene peso molecular variable con un valor mínimo de n=200. Es biodegradable, no ocasiona daños fisiológicos.

**Acrilato de butilo** (BA, 99% Aldrich) (Fórmula C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>). Peso molecular 128,2 g/gmol. Líquido incoloro, aroma característico. Soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Temperatura de ebullición 148°C, densidad 0.899 (a 20°C). Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Tolueno** (99.5 % de Karal) (Fórmula C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, Composición: C: 91.25 % , H: 8.75 %). Peso molecular 92.13 g/gmol, pureza ≥ %. Líquido incoloro, aroma característico, poco soluble en agua, miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo. Temperatura de ebullición 110°C, densidad 0.8623 (a 25°C). Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Metanol** (99.8 % de Karal) (Fórmula CH<sub>3</sub>OH). Peso molecular 32 g/gmol, pureza ≥ %. Líquido incoloro, aroma característico, soluble en agua, acetona, etanol, benceno, cloroformo y éter. Temperatura de ebullición 64.5°C, densidad 1.10. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Ácido sulfúrico** (99.8 % de Karal) (Fórmula H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Peso molecular 98.1 g/gmol. Líquido aceitoso incoloro, soluble en agua. Temperatura de ebullición 274°C, densidad 1.8. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**2,2'-azobis(isobutironitrilo)** (AIBN, 98 % Aldrich) (Fórmula C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) Peso molecular 98.1 g/gmol. Cristal soluble en metanol y en etanol. Temperatura de descomposición 107°C. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Acetato de sodio** (Fórmula  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ). Peso molecular 82.04 g/gmol. Polvo cristalino blanco, incoloro, soluble en agua. Temperatura de ebullición 337°C, densidad 1,45. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Ácido acético** (Sigma-Aldrich) (Fórmula  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ). Peso molecular 60.05 g/gmol. Líquido incoloro, volátil, soluble en agua. Temperatura de ebullición 118.30°C, densidad 1.05. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Azida de sodio** (Fórmula  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ). Peso molecular 65.01 g/gmol. Sólido, Blanco, incoloro, soluble en agua. Temperatura de ebullición 300°C, densidad 1.85. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Celluclast 1.5L Novozimes** en una preparación de enzimas de *Trichoderma reesei*. Posee más de un tipo de endo-glucosidasa, exocelulasa y  $\beta$ -glucosidasas.

**Nitrógeno** (Fórmula N). Numero atómico 7. Es un gas sin color, olor ni sabor. Temperatura de ebullición 300°C, densidad 1.85. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Ácido 3,5-Dinitrosalicílico** (Fórmula  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$ ). Peso molecular 228.12 g/gmol. Sólido, Amarillo, inodoro, poco soluble en agua y soluble en alcohol. Punto de fusión 174°C. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Tetrahidrofurano** (Fórmula  $\text{OC}_4\text{H}_8$ ). Peso molecular 72.1 g/gmol. Líquido incoloro, de olor característico. Punto de ebullición 66°C. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

### 3.2 Síntesis del poli(acrilato de butilo)

La síntesis del PAB se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. Se inició por una disolución de 56.41 mL del monómero de acrilato de butilo en 280 mL de tolueno, empleando como iniciador 0.158 g del 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN). La reacción se llevó a cabo en un matraz de 3 bocas provisto de un condensador figura 3.1. Las condiciones de reacción como agitación, temperatura  $70 \pm 2$  °C se mantuvieron constante durante un periodo de 2 horas.

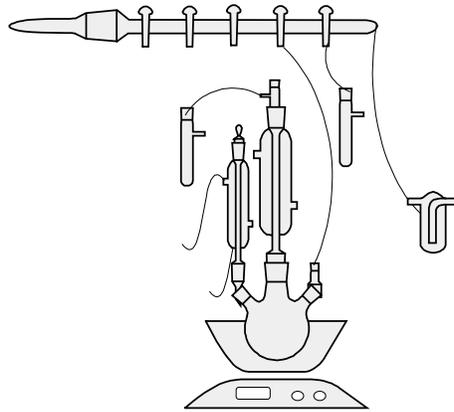


Figura 3. 1. Esquema del sistema de síntesis del PAB.

Para la purificación del PAB la solución polimérica obtenida (PAB/tolueno) se precipita a temperatura ambiente gota a gota sobre un vaso de precipitado de 500 mL conteniendo metanol. Posteriormente el precipitado obtenido fue separado del precipitante por decantación este precipitado se volvió a solubilizar en tolueno a una temperatura de  $70 \pm 2$  °C y se purificó en repetidas ocasiones. Como se muestra en la figura 3.2. Finalmente, el polímero húmedo fue colocado en un frasco color ámbar se llevó a secado bajo vacío secó a  $70^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante.

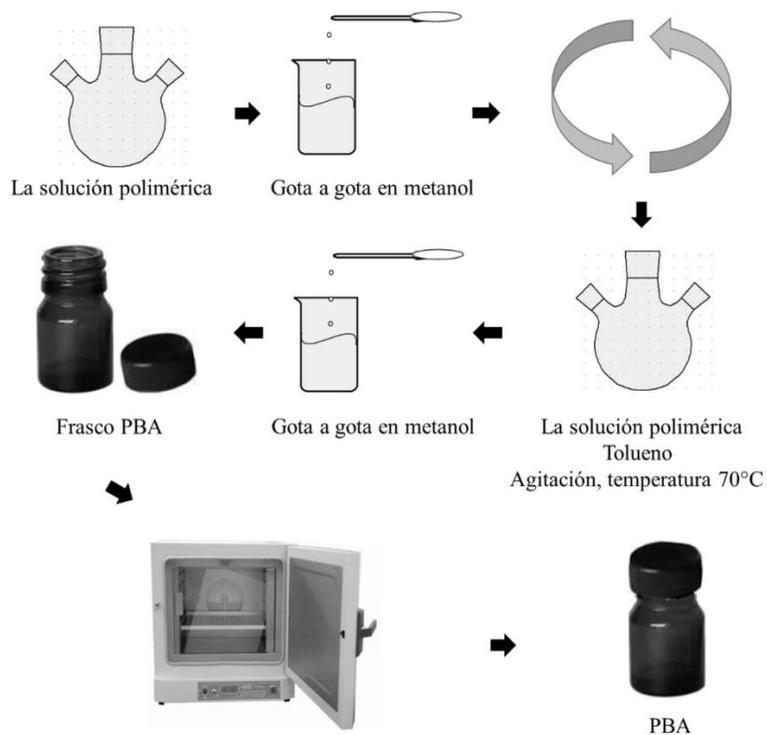


Figura 3. 2. Sistema de purificación del PAB.

### 3.3 Obtención de nanowhiskas de celulosa por hidrólisis química

La preparación de las NWC siguió una adaptación de Bondeson (Bondeson, Mathew and Oksman 2006) y Espino (Espino-Pérez *et al.* 2013). Se vertieron 14.25 g de agua a 3 g de celulosa libre de cualquier extracto y mezclado hasta que se observó una buena dispersión. A partir de entonces 27.92 g de ácido sulfúrico se añadieron lentamente a la suspensión de celulosa (concentración de ácido 65 % en peso). Se continuó, hidrolizando la suspensión a 45 °C con agitación constante durante 130 minutos. La reacción de hidrólisis se detuvo añadiendo un exceso de agua destilada para eliminar exceso de ácido sulfúrico mediante ciclos repetidos de intercambio de agua/constantes centrifugaciones a 5000 RPM durante 20 minutos hasta que el sobrenadante presentó una apariencia turbia. Después de la centrifugación el sedimento se dializó en una membrana con un tamaño de poro de 12000-14000 de peso molecular durante una semana. Después de la diálisis el contenido se sometió a sonicación durante 30 minutos con el fin de asegurar la dispersión de las NWC. La suspensión se almacenó a una temperatura de 4 °C.

Finalmente, las NWC fueron secadas en un horno durante 24 horas a 60°C a vacío. La figura 3.3 nos muestra la secuencia de la obtención de las NWC.

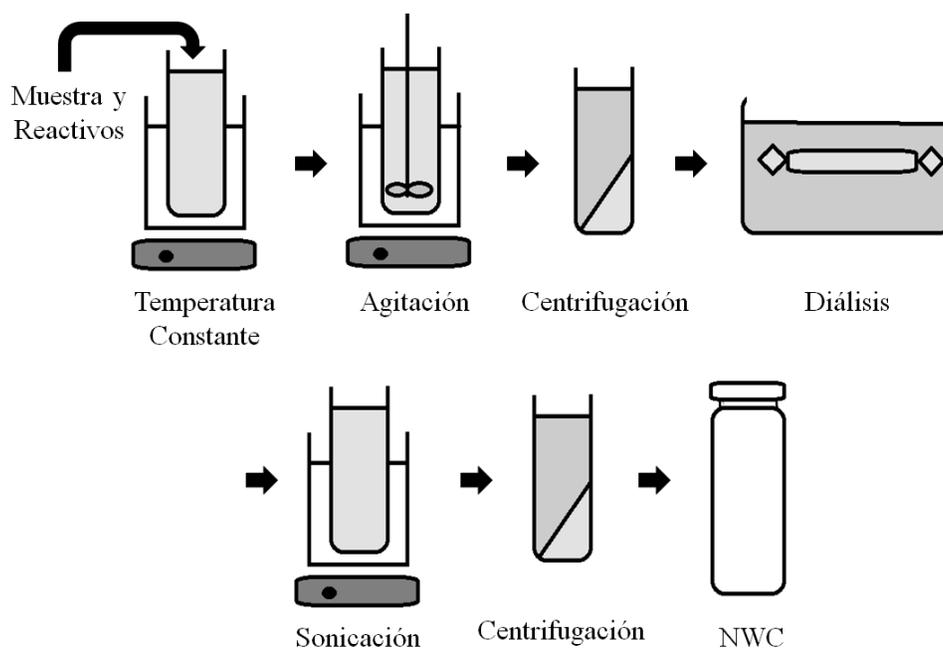


Figura 3. 3. Hidrólisis química de NWC.

### 3.4 Obtención de nanowhiskas de celulosa por hidrólisis enzimática

Se inició con la determinación de azúcares reductores, colocando 3 mL de reactivo DNS y 0.1 mL de muestra en un tubo de ensayo de 25 mL, se homogenizó la solución y se calentó en un baño maría a 100°C, durante 5 minutos, inmediatamente se enfrió la solución en un baño de agua fría durante 10 minutos. Se determinó la absorbancia a 540 nm. El blanco utilizado se sometió a las mismas condiciones de reacción de la muestra.

Los tratamientos enzimáticos sobre las fibras se realizaron en condiciones óptimas de trabajo de la enzima, correspondientes a la temperatura de 45 °C y pH=4.7 (solución reguladora de acetato sódico 0,1 M m/v). Para ello, se pesaron 2 gramos celulosa, se colocó en un recipiente de plástico de 20 mL, se mezclaron con 4 mL de azida de sodio (0.1 % m/v) y el volumen de solución enzimática (celluclast 1.5L NOVOZIMES) hasta obtener 25 UPF/g de celulosa. Se ajustó el volumen de reacción a 14.5 mL con buffer de acetatos 0.1M a un pH de 4.7.

Se incubo a 45°C y 80 rpm durante 72 horas. Se realizó una cinética tomando 100 µL de sobrenadante cada 12 horas, se le agregaran 3 mL de reactivo DNS, se calentó a ebullición durante 5 minutos y se leyó a una absorbancia de 540 nm (Figura 3.4).

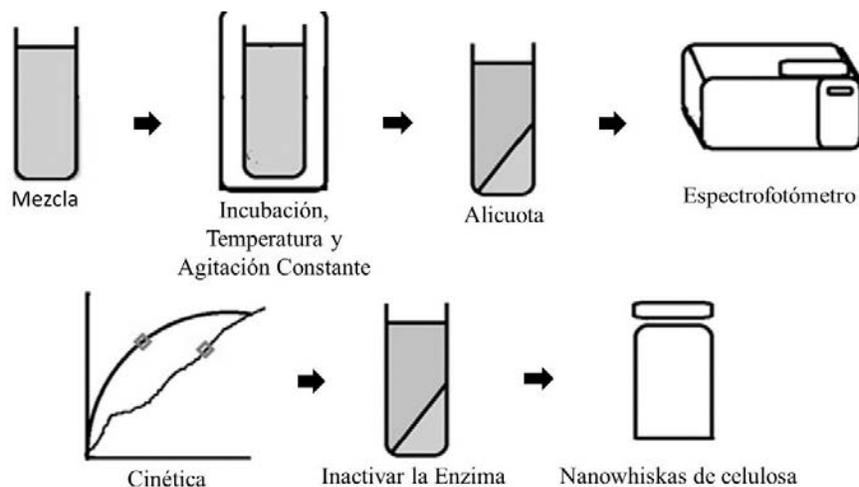


Figura 3. 4. Proceso de hidrólisis enzimática.

### **3.5 Técnicas de caracterización**

Los materiales poliméricos obtenidos, se analizaron mediante: Espectroscopia UV-vis, espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

#### **3.5.1 Espectroscopía UV-Vis**

La caracterización por UV-vis se realizará bajo un equipo Lambda 40, de Perkin Elmer, en un rango de longitud de onda de 540 nm.

#### **3.5.2 Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

La caracterización por FTIR se llevó a cabo directamente por ATR, sin tratamiento previo, a temperatura ambiente y presión atmosférica; utilizando un equipo FTIR TENSOR 27 BRUKER, rango de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra obtenida de celulosa. PBA, NWC-acidas, NWC-enzimáticas y las mezclas de estas. Se analizaron por FTIR empleando el ATR, previamente secadas a 60 °C bajo vacío. Una vez obtenida la señal se eliminó cierta cantidad de ruido.

#### **3.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La herramienta de caracterización es un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F FEG-SEM. El tratamiento previo fue un recubrimiento con grafito de aproximadamente 10 minutos, con el propósito de mejorar la resolución de las micrografías.

#### **3.5.4 Difracción de rayos X (DRX)**

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas presentes, el equipo utilizado fue un Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con óptica primaria de Espejo de Göbel y detector de centelleo; los parámetros utilizados en el generador fueron 40 kV y 40 mA, ocupando  $\theta = 1^\circ$  y un barrido Locked Coupled en  $2\theta$  de 5 a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  en un tiempo de 1 s, utilizando una rejilla de apertura de 2 mm. La longitud de onda utilizada fue Cu  $k_{\alpha 1}$  de 1.5406 Å;  $\lambda = 0.5406$  nm. Para realizar la identificación de las fases presentes se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center Diffraction Data (ICDD).

### **3.6 Obtención de nanowhiskas de celulosa/poli(acrilato de butilo)**

La preparación de los nanocompuestos NWC/PAB. Se obtuvieron mezclando mecánicamente PBA y su proporcional de 0,1 y 0,5 % (p-p) de las NWC con la ayuda de 3 mL de tetrahidrofurano como solvente. La mezcla se llevó a cabo en pequeños viales. Manteniendo agitación constante durante 12 horas hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Finalmente, a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C} \pm 2$  fueron secadas las muestras hasta peso constante.

### **3.7 Pruebas de Adhesividad**

#### **3.7.1 Pruebas de adhesión- Método de ensayo: Peel y Loop Tack**

Se utilizó la prueba de loop tack y Peel para conocer que la adhesividad de los materiales obtenidos, el equipo utilizado fue un probador de compresión tensión modelo LTCM-5 CHATILLON. Se realizó el revestimiento de la cinta plástica con las muestras de PAB, se llevaron al horno de secado por 5 minutos para la evaporación del solvente, la prueba se realizó a un ángulo de  $180^{\circ}$ , dejándola reposar por 30 minutos, se cortaron las cintas para las pruebas. Para la prueba de Peel se le adicióno peso uniforme sobre el acero inoxidable. Se coloca la cinta en un panel estándar de prueba (u otra superficie de interés) con presión controlada.

### **3.8 Simulación: nanowhiskas de celulosa y poli(acrilato de butilo)**

Se utilizó el software Materials Studio 6.0 desarrollado por Accelrys Inc para representar los modelos de las cadenas poliméricas de PAB a NWC. Se analizaron modelos de 10 a 50 unidades monoméricas de NWC y PAB. De esta manera se analizaron las interacciones entre estos sistemas. Las estructuras más estables se consideraron en la optimización de la geometría espacial a la mínima energía.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Espectroscopía UV-Vis de las nanowhiskas de celulosa-enzimáticas y nanowhiskas de celulosa-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El seguimiento de la cinética de los sistemas de reacción se llevó a cabo por espectroscopia UV-Vis de acuerdo a los trabajos reportados previamente la celulosa presenta señales de máxima absorción en la región  $\lambda=540$  nm. Analizando los resultados de este trabajo, en los datos de absorción registrados en la figura 4.1.

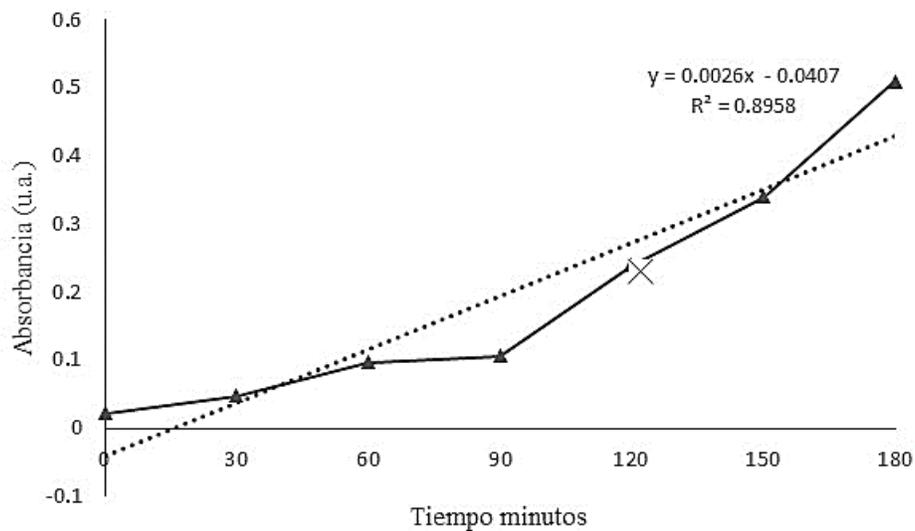


Figura 4. 1. Espectro UV-Vis de absorción de las NWC-Enzimática y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En la muestra de NWC (NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) obtenida al momento de concluir el proceso de hidrólisis por hidrólisis química (por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ofreció un único dato de absorción donde la variación de la intensidad indico el grado de avance de la reacción con el correspondiente aumento del número de nanopartículas.

Para la hidrólisis de las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtuvo a los 130 minutos una absorbancia de 0.230. Tomando el dato previo como referencia se detuvo la hidrólisis de las NWC-enzimáticas a los 120 min con una absorbancia de 0.239 para evitar llegar a una hidrólisis total ya que como se observa la degradación de la celulosa continúa y finalmente se obtienen monómeros de glucosa o residuos de esta.

## 4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

### 4.2.1 FTIR-ATR del PAB

Se realizaron análisis espectroscópicos por FTIR-ATR a los materiales obtenidos para establecer las interacciones químicas iniciales, así como el efecto que se observa en las mezclas NWC/PAB respecto a los compuestos puros, y de esta manera, determinar las posibles interacciones moleculares entre grupos funcionales. Así también los análisis por FTIR-ATR permiten establecer la estructura de los compuestos.

Inicialmente, hay que destacar que esta técnica analítica permite una clara diferenciación entre los principales grupos presentes en el PAB. El espectro FTIR-ATR del PAB presenta bandas de absorción dentro del intervalo de frecuencia característico como se observa en la figura 4.2.

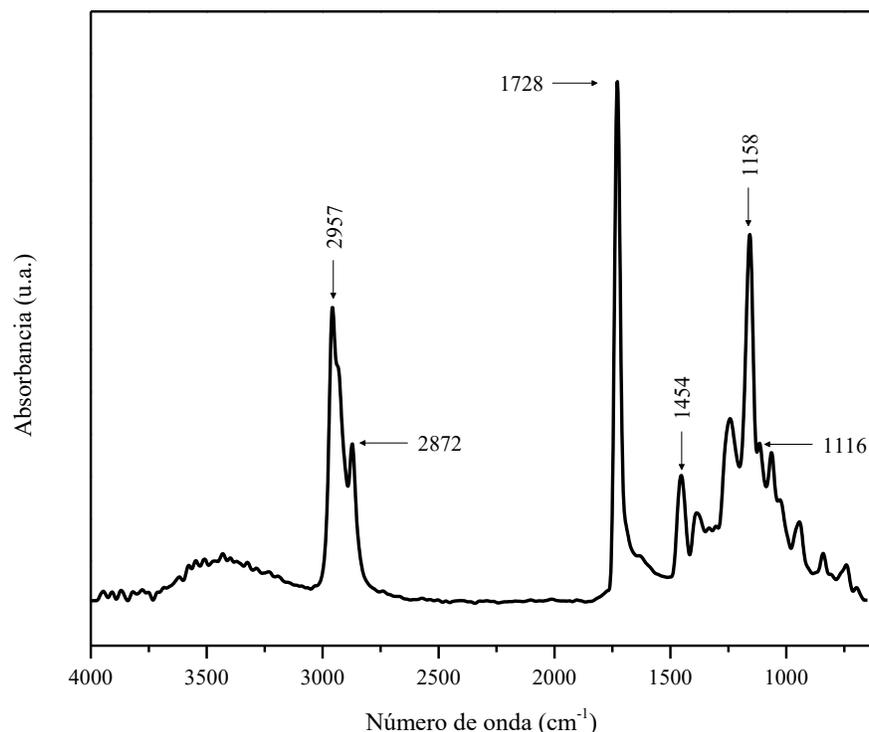


Figura 4. 2. Espectro de absorción por FTIR-ATR del PAB.

Las bandas correspondientes al PAB son:  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  ( $2957$ ,  $2872$   $\text{cm}^{-1}$ ), el grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  aparece a  $1728$   $\text{cm}^{-1}$ , la presencia de una banda a  $1454$   $\text{cm}^{-1}$  da como resultado la deformación asimétrica del grupo  $\text{C}-\text{H}$ . Sin embargo, la generación de dos bandas a  $1241$   $\text{cm}^{-1}$ , y  $1157$   $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a los grupos de absorción del grupo éster.

Finalmente a  $1116\text{ cm}^{-1}$ , se presenta otra banda característica de C–H según trabajos previos (San Andrés *et al.* 2010). Lo anterior permite confirmar la presencia de bandas y picos que corresponden a un PAB.

Adicionalmente, los espectros del PAB obtenidos fueron comparados con una muestra patrón proporcionado por la Universidad de Montreal, Canadá (Figura 4.3.)

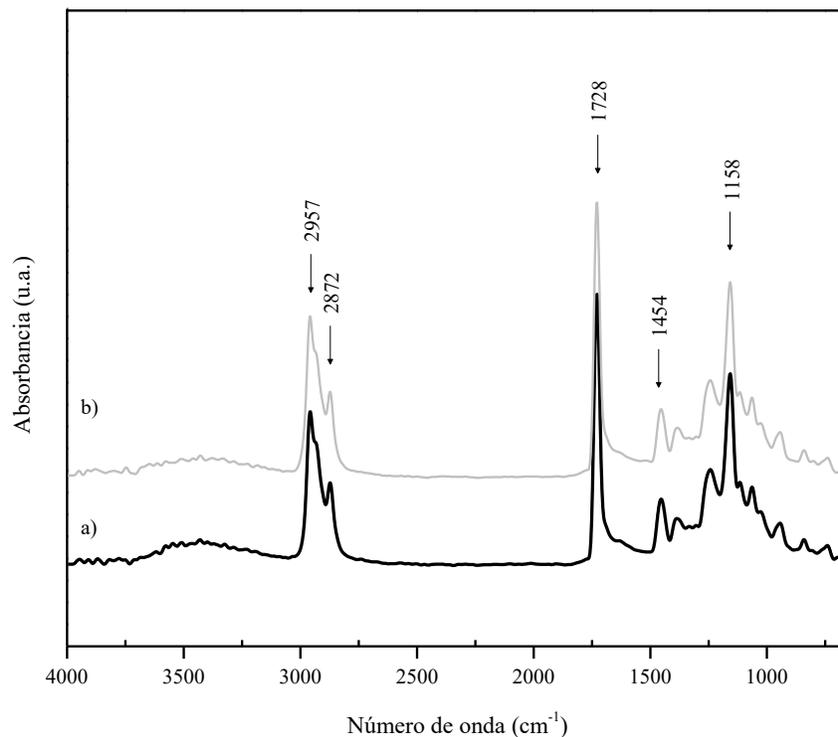


Figura 4. 3. Espectro de absorción por FTIR-ATR del PAB: a) PAB sintetizado, b) muestra patrón PAB.

En la tabla 4.1 se muestran los datos obtenidos en el espectro patrón de PAB y el PAB sintetizado así como datos teóricos obtenidos en la bibliografía citada.

Los espectros de ambos polímeros de PAB se muestran en una sola imagen para confirmar la presencia de los picos característicos para el PAB. Lo cual demuestra que la síntesis se llevó a cabo. Esto permite deducir que se llevaron a cabo mecanismos de reacción radicalica correspondientes.

Tabla 4. 1. Bandas de absorción por FTIR características para PAB.

Grupo Funcional	Patrón	PAB	Teórico	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
Vibración asimétrica CH <sub>3</sub>	2957	2957	2959	2950±25
Tensión simétrica CH <sub>2</sub>	2872	2872	2869 y 2847	2870-2840
Vibración estiramiento C=O	1728	1728	1728	1690±50
Deformación asimétrica CH, c	1454	1454	1461	1480-1440
[C-C(O)-O]	1241	1241	1241	1260-1250
Tensión asimétrica de puente C-O-O s	1157	1157	1158	1300-1050
[-C-O-]	1116	1116	1116	1116

## 1. INICIACIÓN

Cuando se aplicó temperatura al sistema se generó el rompimiento de este generando la formación de radicales libres a partir del iniciador figura 4.4.

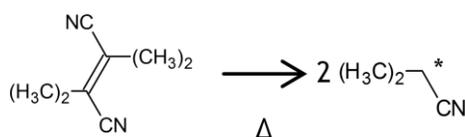


Figura 4. 4. Formación de radicales libres.

Generando la activación del monómero lo que permitió la apertura de la estructura en dos puntos activos en los extremos del monómero esto fue debido a la participación de los radicales que se crearon a partir de la molécula el AIBN (Iniciador) figura 4.5.

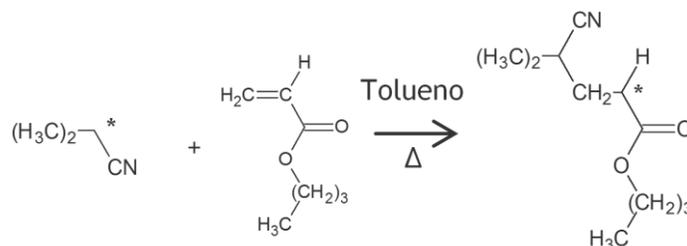


Figura 4. 5. Unión radical con el monómero (acrilato de butilo).

## 2. PROPAGACIÓN

Durante la polimerización, el polímero pasó la mayoría del tiempo incrementando la longitud de su cadena. Cuando el radical libre reaccionó con una molécula del monómero se produjo la ruptura del doble enlace ensamblándose el radical en uno de sus extremos y

dejando la otra parte de la molécula del monómero abierta siendo de esta manera como continúo la reacción de polimerización. Generando un crecimiento lineal (Figura 4.6).

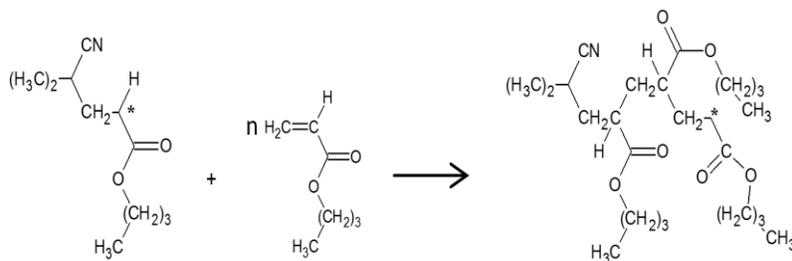


Figura 4. 6. Crecimiento de la cadena polimérica.

### 3. TERMINACIÓN

Involucró el acoplamiento de las cadenas cuando los dos extremos de las cadenas se combinaron para formar la cadena más larga y por desproporción del radical en crecimiento como se observa en la figura 4.7.

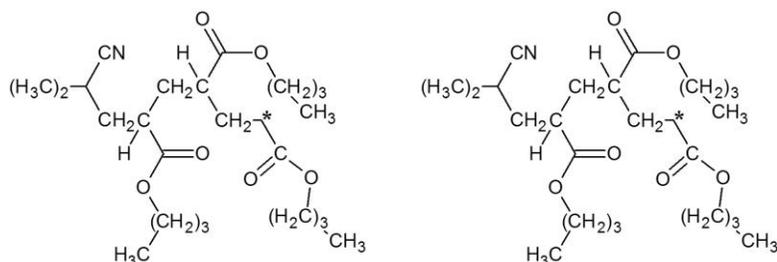


Figura 4. 7. Terminación de la polimerización.

#### 4.2.2 FTIR-ATR de la celulosa

El espectro de FTIR-ATR de la muestra de celulosa en el rango  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  se muestra en la figura 4.8. Se distingue la banda ancha de absorción a  $3335\text{ cm}^{-1}$  por las vibraciones de estiramiento de los OH's que participan en uniones de hidrógeno de la celulosa (Brandrup, Immergut and Grulke 1999) y (Zuluaga *et al.* 2009), y la banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$  (Afanas' ev *et al.* 2007). La señal a  $2896\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de estiramiento de los grupos CH y  $\text{CH}_2$ , mientras el pico en  $1638\text{ cm}^{-1}$  es asignados a flexión del enlace O-H del agua adsorbida (Dai y Fan, 2010) y (Colom *et al.* 2003). La banda  $1429\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a H-CH y O-CH en el plano de vibración de flexión (Colom *et al.* 2003). Esta banda es también conocida como la "banda de cristalinidad", lo que indica que una disminución en su intensidad refleja la reducción en el grado de cristalinidad de las muestras según (Ciolacu, Ciolacu and Popa 2011) y (Kumar *et al.* 2014).

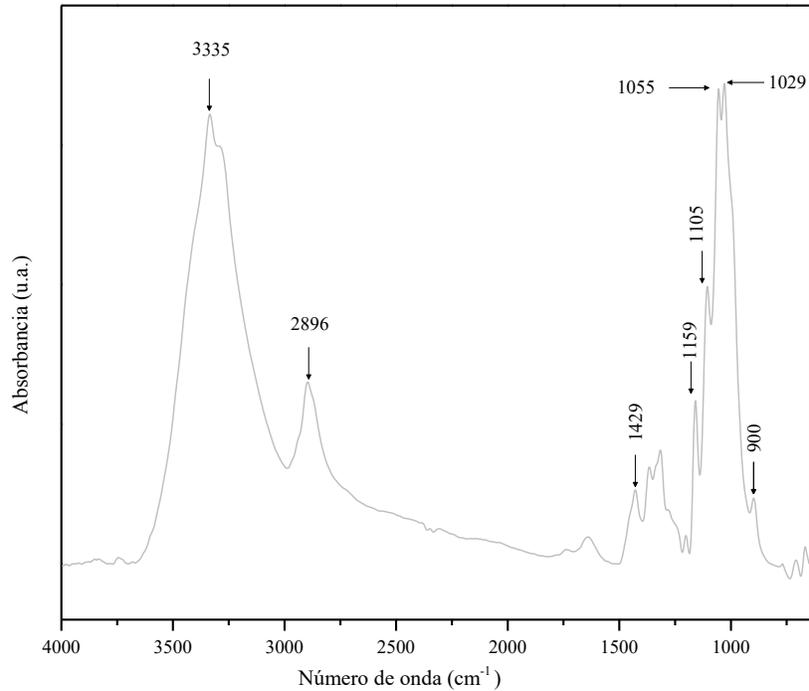


Figura 4. 8. Espectro de absorción por FTIR-ATR de la celulosa.

La bandas de vibración a 1317 y 1159  $\text{cm}^{-1}$  fueron debidas al  $\text{CH}_2$  (Dai and Fan 2010) y C-O-C de estiramiento asimétrico del enlace glicosídico (Colom *et al.* 2003). Siendo las bandas 1105  $\text{cm}^{-1}$ , 1055  $\text{cm}^{-1}$  y 1029  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de flexión -C-O (Carrillo *et al.* 2004). El pico a 900  $\text{cm}^{-1}$  característico a C-O-C, CCO de estiramiento de C-CH (Ludueña *et al.* 2013), la banda a 662  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a C-OH fuera del plano (Dai and Fan 2010). En la tabla 4.2 se indican las frecuencias de la celulosa.

Tabla 4. 2. Señales por FTIR-ATR características de la celulosa.

Grupo Funcional	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H vibración y estiramiento	3335
C-H estiramiento asimétrico	2896
Agua asociada con la celulosa	1638
C-O-H o CH(CH-OH) vibración y flexión	1429
C-H flexión	1366
$\text{CH}_2$ vibración	1317
C-O-C estiramiento asimétrico	1159
C-O estiramiento	1105
C-O/C-C O C-O/OH estiramiento	1055
C-O/C-C estiramiento	1029
COC, CCO y CCH deformación y estiramiento	900
C-OH plana	662

### 4.2.3 FTIR-ATR de la celulosa y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

La figura 4.9 muestra el espectro FTIR-ATR del NWC tratados en solución ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> donde las señales características de la celulosa pura a 3335 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los enlaces de hidrógeno. La banda observada en todos los casos a 1638 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la curvatura de O-H del agua absorbida (Ludueña *et al.* 2013). Asignación de absorción FTIR-ATR a 1240 cm<sup>-1</sup> corrobora la sulfatación según reportes (Chaidedgumjorn *et al.* 2002) como se observar en la imagen ampliada. Además, las señales débiles a 943 cm<sup>-1</sup> y 841 cm<sup>-1</sup> según (Grant *et al.* 1991) se asignan a los grupos SO y grupos SO<sub>3</sub>, originadas por las reacciones de sulfonación de los NWC.

Por otra parte, los NWC mostraron una mayor intensidad y son más estrechos en 943 cm<sup>-1</sup> con respecto a los de la celulosa a la misma longitud de onda. Confirmando que picos más delgados a 943 cm<sup>-1</sup> reflejan menos celulosa amorfa (Ludueña *et al.* 2013).

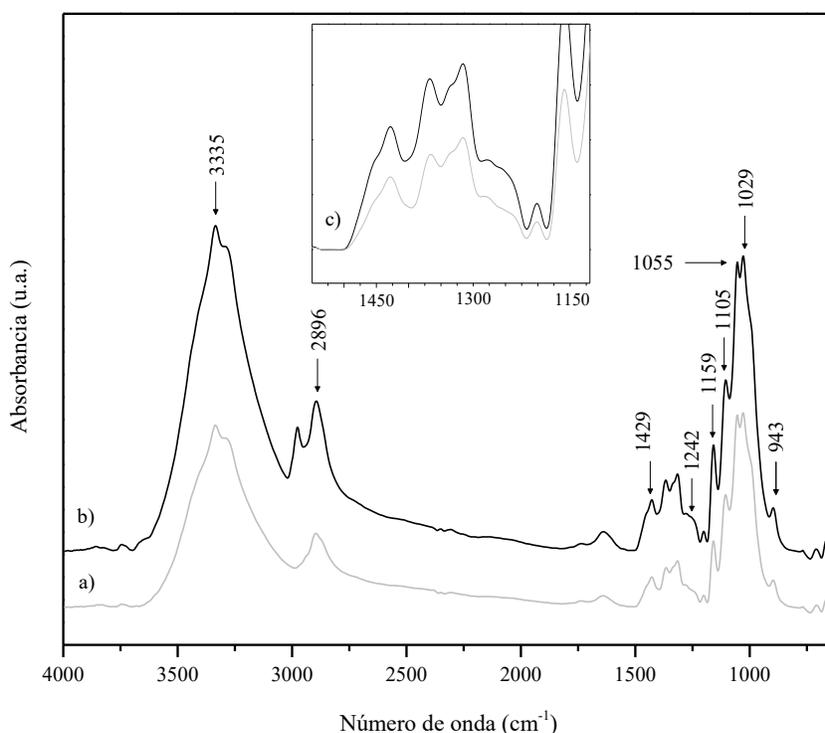


Figura 4. 9. FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, c) Ampliación de bandas.

### 4.2.4 FTIR-ATR de la celulosa y NWC-enzimática

Los cambios en la estructura química de celulosa pueden ser reconocidos por FTIR-ATR. Así la figura 4.10 muestra los espectros FTIR-ATR de la celulosa utilizada como materia

prima y el inciso b) mostró los datos obtenidos después de la hidrólisis enzimática de esta manera se pudieron observar las principales bandas características de la celulosa.

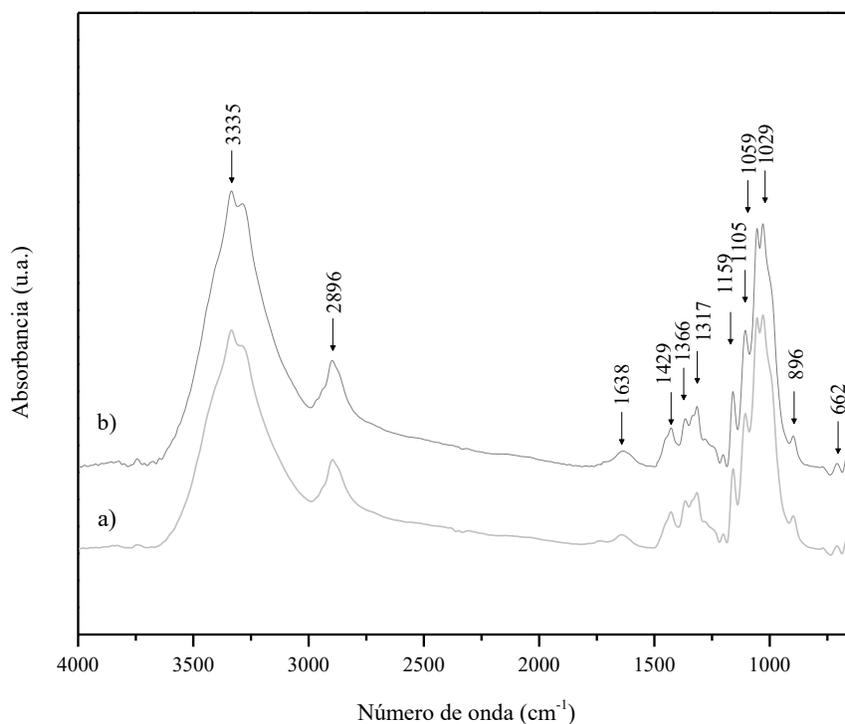


Figura 4. 10. Espectro de absorción por FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-enzimática.

La bandas relacionadas con los cambios físicos y químicos son el O-H con enlaces de hidrógeno que estira en longitud de  $4000-2995\text{ cm}^{-1}$ , el OH de flexión de agua adsorbida en  $1638\text{ cm}^{-1}$ , la tensión CH en  $2896\text{ cm}^{-1}$ , el H-C-H y O-C-H flexión en el plano vibraciones en  $1429\text{ cm}^{-1}$ , el C-O-C, C-C-O, y CCH deformación modos y las vibraciones de estiramiento en las que los movimientos de los átomos de C-5 y C-6 se encuentran en  $943\text{ cm}^{-1}$ , y el C-OH fuera de plano de modo de flexión en  $662\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a (Oh *et al.* 2005) las señales en  $4000-2995\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$ , y  $896\text{ cm}^{-1}$  son especialmente sensibles en las regiones cristalinas y amorfas.

#### 4.2.5 FTIR-ATR de celulosa vs NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs NWC-enzimática

La figura 4.11 muestra los espectros FTIR-ATR de celulosa, NWC-enzimática y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las señales características entre la celulosa y el NWC-enzimáticas no presentaron diferencias significativas, lo que sugiere que químicamente la estructura de las NWC-enzimáticas es igual a la de la celulosa, estas señales fueron: enlaces de hidrógeno de estiramiento a  $3335\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de flexión O-H del agua adsorbida a  $1638\text{ cm}^{-1}$ , la

señal de estiramiento del C-H a  $2896\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de flexión del H-C-H y O-C-H a  $1429\text{ cm}^{-1}$ , la vibración C-H de deformación a  $1366\text{ cm}^{-1}$ , los modos de deformación el C-O-C, C-C-O, y C-C-H y las vibraciones de estiramiento en las que los movimientos de los átomos de C-5 y C-6 se observaron a  $898\text{ cm}^{-1}$ , y el C-OH fuera de plano de modo de flexión se presentó alrededor de  $670\text{ cm}^{-1}$ .

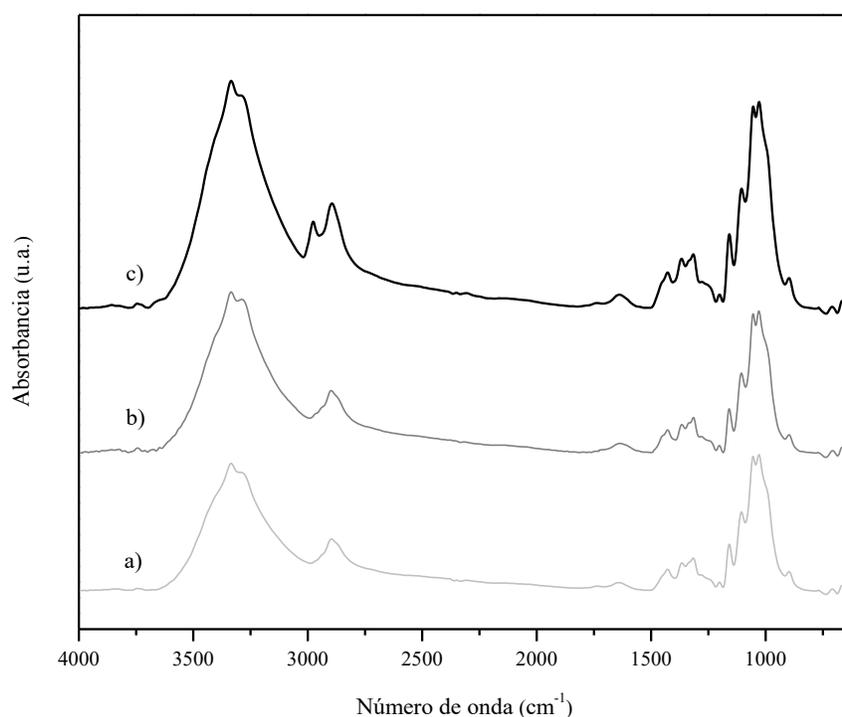


Figura 4. 11. Espectro comparativo de absorción por FTIR-ATR: a) Celulosa, b) NWC-Enzimático, c) NWC- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En referencia a la NWC- $\text{H}_2\text{SO}_4$  reveló la presencia de azufre como una señal adicional a las que presentaron la celulosa y la NWC-enzimáticas. El análisis puntual reveló el contenido de azufre de 0.91 % (w/w), lo que sugiere la presencia del átomo azufre sobre los NWC, como resultado de la reacción durante la hidrólisis (Fleming, Gray and Matthews 2001). Por lo anterior las NWC-enzimáticas son una forma pura, segura y biocompatible de celulosa, conservando su naturaleza química original.; pero el proceso de hidrólisis ácida tradicional inserta grupos sulfato en la superficie de NWC- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Si bien esta última modificación de superficie plantea problemas de bio-compatibilidad, las NWC obtenidas enzimáticamente y químicamente son aptas para asociarse con la celulosa.

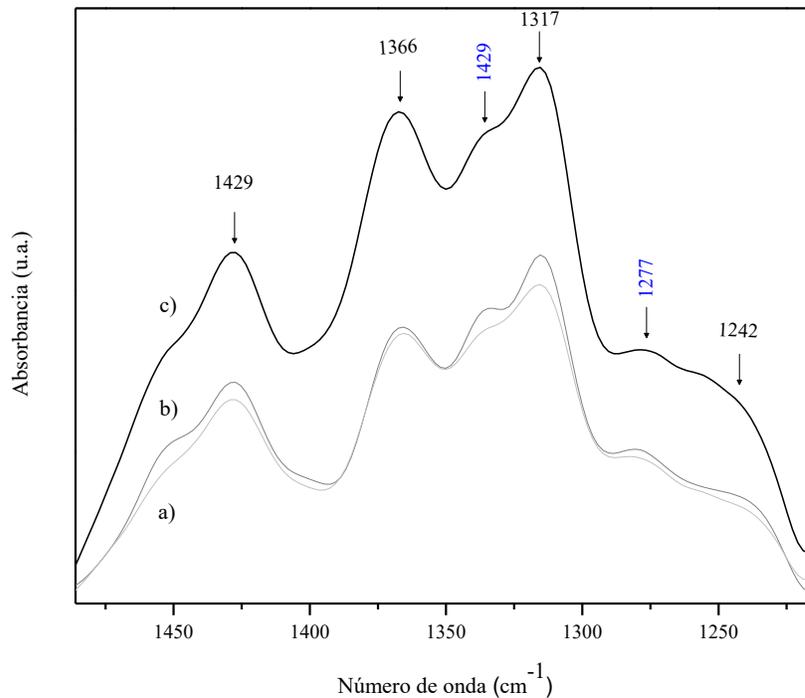


Figura 4. 12. Bandas asociadas a la cristalinidad de a) Celulosa, b) NWC-enzimático, c) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La magnitud y la dirección de estos cambios son consistentes ya sea con un cambio significativo en la conformación molecular de estos derivados. Las NWC-enzimáticas y las sulfatadas (Figura 4.12) sugieren fuertemente la conversión de los grupos hidroxilo a grupos sulfato en posición axial y a ecuatorial. Las absorbancias a 1240 cm<sup>-1</sup>, 943 cm<sup>-1</sup> y 841 cm<sup>-1</sup> son atribuidos al estiramiento de S=O y los enlaces C-O-S enlaces en el éster de sulfato de la hexosa, respectivamente, y estos son modificados drásticamente por la sulfatación de la celulosa. Del mismo modo, la intensidad de las bandas en 2896 cm<sup>-1</sup>, atribuida al estiramiento y deformación de vibración de C-O-H, disminuyeron su intensidad en el espectro del polisacárido sulfatado totalmente.

#### 4.2.6 FTIR-ATR de nanowhiskas /poli(acrilato de butilo)

Para analizar las interacciones de ambos compuestos se tomó una pequeña muestra al azar de cada una de las mezclas que se obtuvieron. Así en la figura 4.13 se representan los FTIR's de las mezclas de NWC-Enzimática/PAB y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PAB a diferentes relaciones porcentuales en peso (wt%). Los espectros exhiben las bandas de absorción características del PAB, incluyendo un fuerte pico a 1728 cm<sup>-1</sup>, asignadas a C=O y un pico

relativamente ancho en la región  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones C-H. Las principales características observadas en los espectros de las mezclas son la ocurrencia de manera progresiva de los picos más fuertes en las NWC- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /PAB en comparación a las bandas de las NWC-enzimática/PAB.

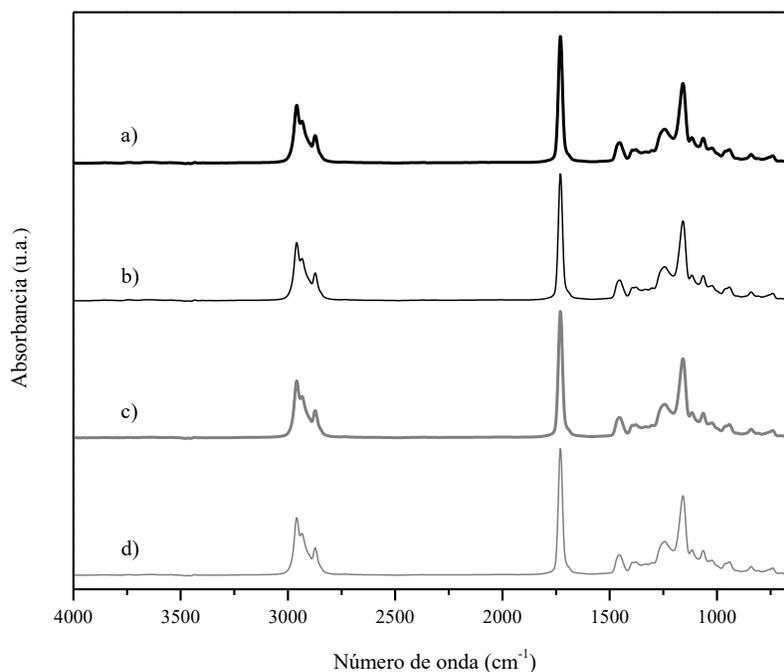


Figura 4. 13. FTIR-ATR de NWC- $\text{H}_2\text{SO}_4$ /PAB: a) 0.5/99.5, b) 0.1/99.9; NWC-enzimático/PAB: c) 0.5/99.5, d) 0.1/99.9 en wt%.

Se observan las bandas de vibración de los C-H en frecuencias cercanas a  $2959\text{ cm}^{-1}$  muy anchas reflejando los enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno que mantienen unidas las cadenas poliméricas.

En la figura 4.14 se realizó un acercamiento en la zona de  $1162-1115\text{ cm}^{-1}$  para determinar las diferencias entre los espectros de las mezclas. Se observó que a mayor cantidad de NWC (0.1%wt a 0.5% wt%) su intensidad disminuía atribuyendo este comportamiento a una menor cantidad de PAB en las mezclas. También, se puede observar que las bandas  $1159\text{ cm}^{-1}$  de los grupos C-O de las nanowhiskas y -C-O-O de PAB presentan ligeros desplazamientos en las mezclas los cuales pueden estar atribuidos a las atracciones dadas por los NWC. Así, en el PAB existe una mayor cantidad de estas los picos que reducen su intensidad, como se observa en la figura 4.14. De esta manera, se indica la existencia de

interacciones intermoleculares presentes entre los grupos de ambos polímeros (NWC/PAB) por el desplazamiento de sus bandas características con respecto a los compuestos puros.

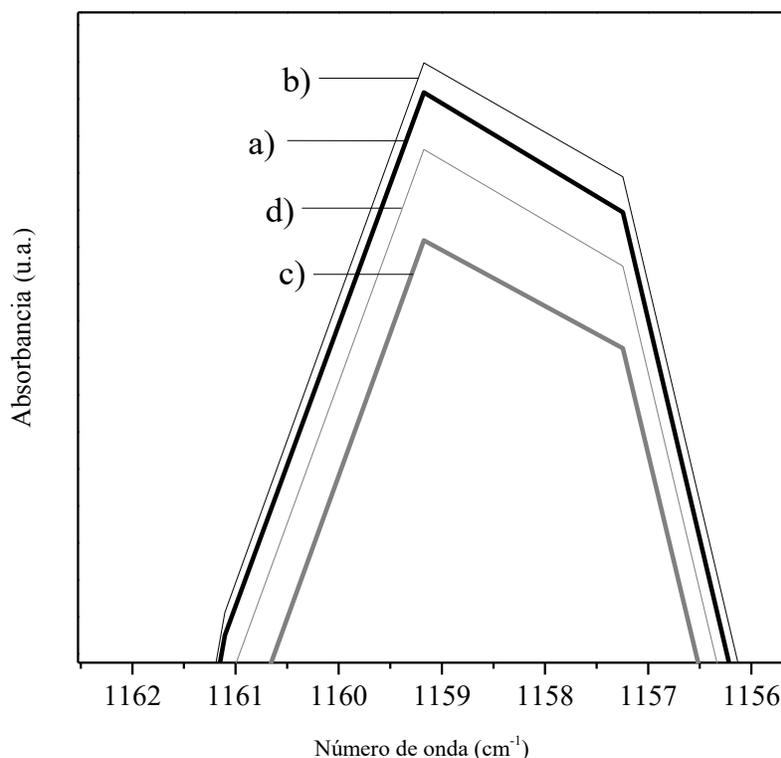


Figura 4. 14. FTIR-ATR NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PAB: a) 0.5/99.5, b) 0.1/99.9, NWC-enzimático/PAB: c) 0.5/99.5, d) 0.1/99.9.

#### 4.2.7 FTIR PAB y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NWC-enzimático

Espectros comparativos de PAB, NWC y sistema de NWC/PAB se analizaron en la figura 4.15. La señal de enlace de hidrógeno (en 3335 cm<sup>-1</sup>) presente en la muestra de NWC no ha sido mostrado en los espectros comparativa NWC/PAB. Sin embargo, simplemente restando el espectro infrarrojo de PAB a partir del espectro de NWC/PAB permitió identificar el espectro de NWC. Este nuevo espectro (insertado izquierda arriba) mostró el efecto de unión de hidrógeno en un O-H estiramiento vibración a 3306 cm<sup>-1</sup>; este cambio en el número de onda en un valor más bajo (alrededor de 29 cm<sup>-1</sup>) se debe a una interacción de hidrógeno intermolecular. Además, la señal correspondiente al grupo CO presentó un ligero desplazamiento a la derecha (1064cm<sup>-1</sup>), esto confirma la presencia de las interacciones.

Cambios de la vibración de estiramiento en  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2876\text{ cm}^{-1}$ ,  $1453\text{ cm}^{-1}$  y  $1242\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a las interacciones intermoleculares dadas a través de los enlaces CH. Además, las señales de estiramiento absorción de grupos SO y SO<sub>3</sub> permanecen en la NWC/PAB.

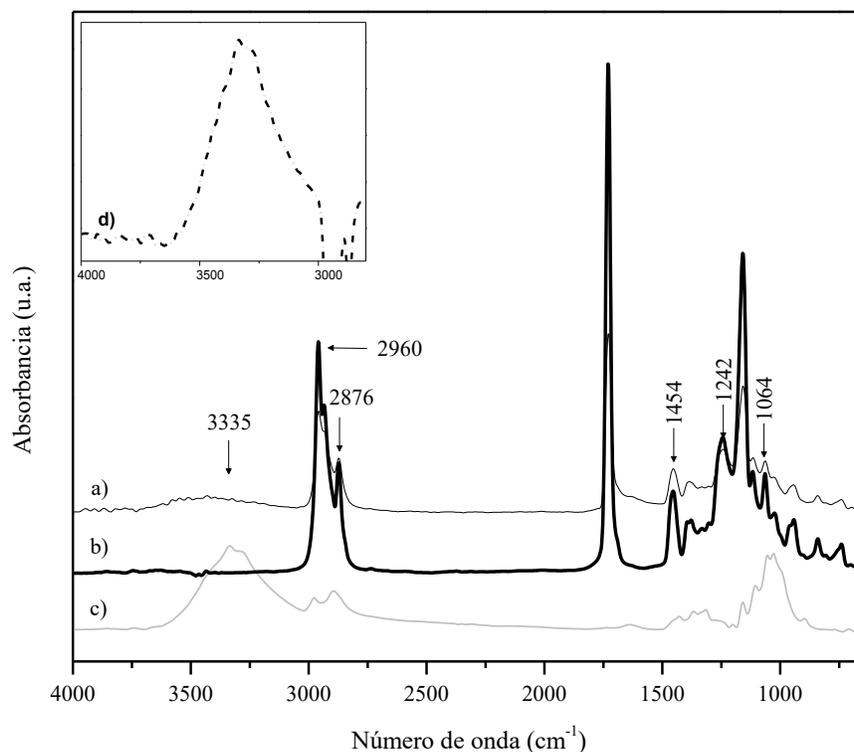


Figura 4. 15. FTIR-ATR: a) PAB, b) Sistema PAB/NWC, c) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d) Efecto de unión de hidrógeno.

### 4.3 Difracción de rayos X de los polímeros

En la Figura 4.16, se muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras de celulosa y nanowhiskas de celulosa obtenidas por ambos métodos. En esta se puede observar un pico de difracción bien definido, el cual está ubicado en un ángulo de  $2\theta$  de  $22^\circ$ . También se puede apreciar un ensanchamiento en el rango de  $2\theta$  entre  $13^\circ$  y  $18^\circ$ . Se observó que ambos materiales son característicos de la celulosa tipo I, de acuerdo a Fernández y Rieumont-Briones *et al.* 2013, quienes identifican como principales planos cristalinos para la celulosa tipo I las difracciones próximas a  $2\theta$ :  $23^\circ$  (plano 002),  $15^\circ$  (plano 101),  $35^\circ$  (plano 040). No se observó la presencia de celulosa de tipo II, debido a la ausencia de un desdoblamiento del pico principal a  $27^\circ$ .

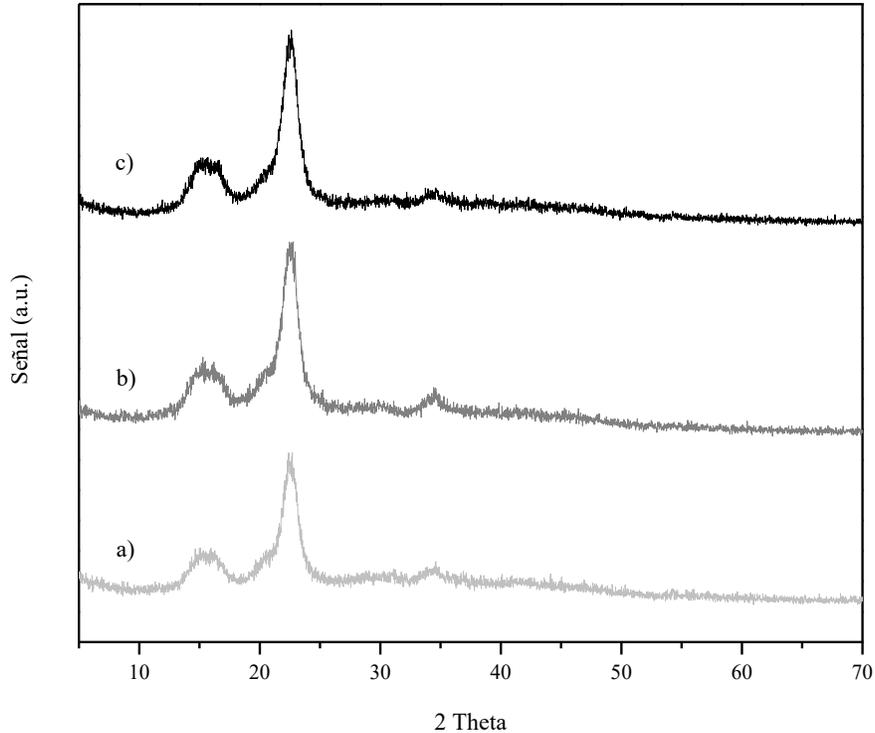


Figura 4. 16. Difracción de rayos X asociados a la cristalinidad de a) Celulosa, b) NWC-enzimático, c) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se determinó el índice de cristalinidad: donde la intensidad del pico  $2\theta=22^\circ$  corresponde al material cristalino, correspondiendo la intensidad del pico a  $2\theta=16^\circ$  al material amorfo.

En base a la intensidad y forma de los picos a  $2\theta=22^\circ$ , se puede identificar que los NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan ligeramente mayor cristalinidad que los NWC-enzimáticas y en comparación con la celulosa pura esta presenta menor cristalinidad. El resultado equivalente a la cristalinidad corrobora los obtenidos por FTIR-ATR.

En base a los resultados anteriores, en la siguiente tabla 4.3 se indican los planos que producen la difracción, las distancias inter-planares y el parámetro de red  $a$ , considerando la ley de Bragg de un haz incidente de rayos X de una  $\lambda = 0.5406\text{nm}$  (CuK $\alpha$ ).

Tabla 4. 3. Distancias interplanares entre la celulosa, NWC-enzimático y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	(h k l)	2θ	θ	d (nm)	Parámetro de red (nm)
Celulosa tipo I	(1 1 1)	16	8	0.553	a = 0.958
	(2 0 0)	22	11	0.404	b = 0.808
	(2 2 0)	--	--	--	---
NWC-enzimático	(1 1 1)	16	8	0.553	a = 0.958
	(2 0 0)	22	11	0.404	b = 0.808
	(2 2 0)	28	14	0.318	c = 0.901
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(1 1 1)	16	8	0.553	a = 0.958
	(2 0 0)	22	11	0.404	b = 0.808
	(2 2 0)	28	14	0.3184	c = 0.901

Los anteriores valores no indican que la distancia interplanar de los planos considerados son prácticamente iguales con un promedio 0.425 nm. Esto nos permite situar los planos que poseen un parámetro de red, con un promedio 0.889 nm. Este último valor que hace referencia a la distancia constante entre las celdas unitarias en una estructura cristalina, establece claramente la proximidad distancia en los planos.

#### 4.4 Microscopia electrónica de barrido

##### 4.4.1 Caracterización de PBA, celulosa, NWC-enzimático y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

De acuerdo a la micrografía obtenida mediante análisis de MEB figura 4.17, el PAB puro forma una capa homogéneo y continua con mínimos defectos superficiales. La forma del polímero es característica de un polímero elastómero que ha sido sometido a calentamiento (por el haz de luz de electrones) con tendencia a sustraerse superficialmente.

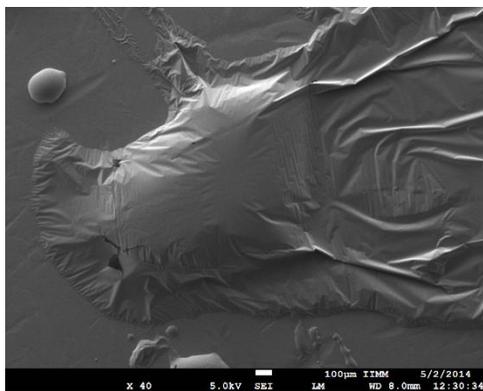


Figura 4. 17. MEB de compuestos puros.

Las micrografías de las figuras 4.18, corresponden a las fibras de celulosa en donde se determinó la morfología de las muestras, las cuales presentan una forma o aspecto fibroso y rugoso con espesores que van de 9 hasta 11 micras aproximadamente.

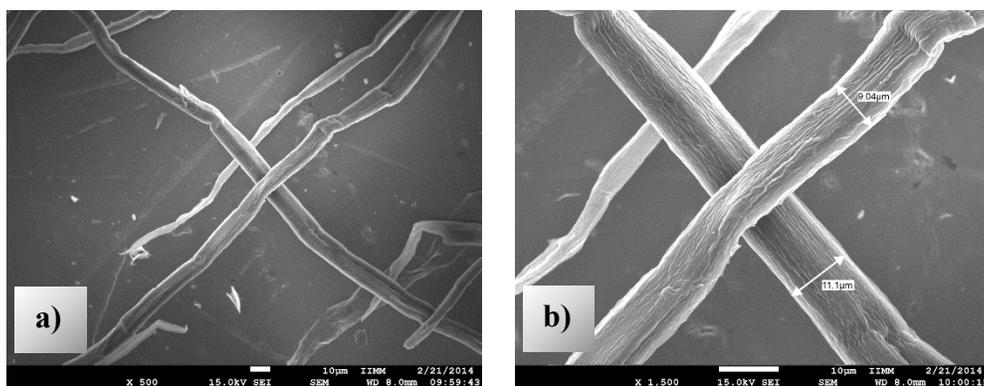


Figura 4. 18. MEB de fibras de celulosa: a) a 500X y b) 1,500X.

La Figura 4.19 corresponde a los NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La caracterización mediante MEB mostró la presencia de estructuras ordenadas formando posiblemente zonas cristalinas de espesor de 56 nm, como se puede observar en la micrografía. 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.

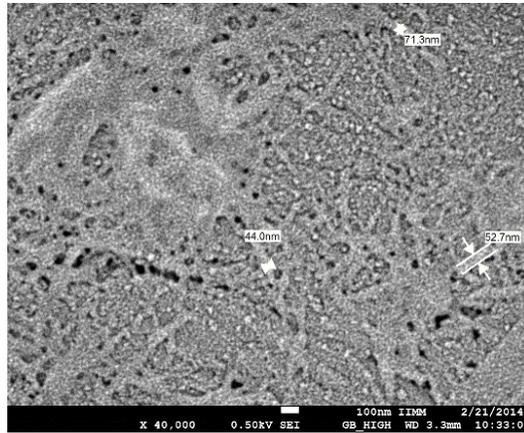


Figura 4. 19. MEB de NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40,000X.

En las micrografías correspondientes a las partículas obtenidas de NWC por método enzimático se pueden apreciar a 8,000X la presencia de aglomerados de partículas que al momento de realizarles un mayor acercamiento estos se fracturan impidiendo tomar los datos en cuanto al tamaño que estos presentan, los aglomerados presentan tamaños mayores que van entre 1  $\mu\text{m}$  hasta 3  $\mu\text{m}$ .

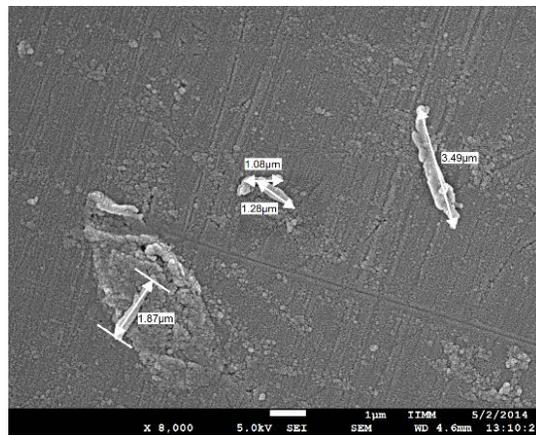


Figura 4. 20. MEB de NWC-enzimática 8,000X.

Comparativo MEB entre las mezclas de NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PAB y NWC-enzimática/PAB a las concentraciones de 0.5/99.5.

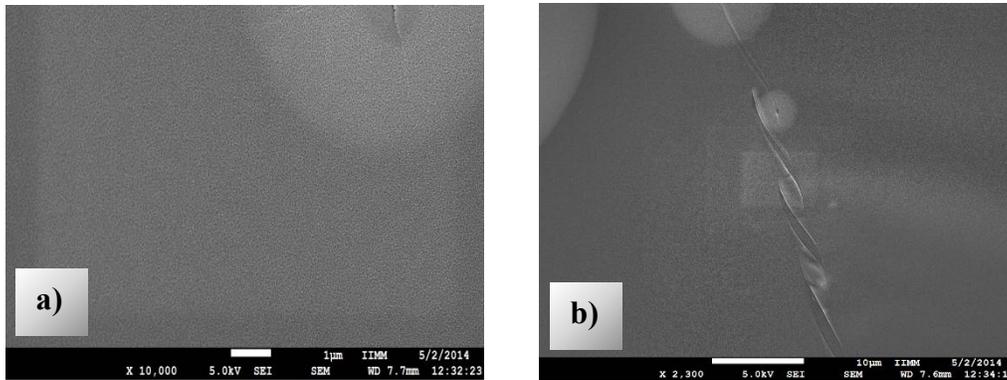


Figura 4. 21. MEB de: a) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PAB y b) NWC-enzimática/PAB al 0.5/99.5wt% a 10,000X y 5 2,300X.

En las figuras 4.21 se observa la mezcla de las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PAB al 0.5/99.5 en la cual no se distinguen los NWC lo que indica que estos se encuentran inmersos dentro del PAB obteniendo una sola fase entre estos dos polímeros.

#### 4.5 Pruebas de adhesividad

Las muestras obtenidas con los NWC presentaron una buena adhesión y cohesión. En la tabla 4.4 se muestran los valores promedios obtenidos en las pruebas de adherencia con un desprendimiento al 100%, los cuales indica que las muestra con porcentajes bajos de NWC (0.1%) se presentan una mayor pegajosidad, lo cual se da por una mayor tendencia a la fluencia, facilitando la adhesión —inicial— a la superficie. Esto es característico del comportamiento de los PAB, los cuales son altamente adhesivos y al encontrarse en una alta concentración maximizará esta propiedad.

Tabla 4. 4. Prueba de Loop Tack (Pegajosidad en Cinta)

Nombre de muestra	wt%	lbf	lbf	lbf	Promedio lbf	Promedio (gf)
PBA	NP	0.54	0.62	0.60	0.586	265.80
NWC-enzimática	0.1	0.89	0.90	0.91	0.9	408.23
NWC-enzimática	0.5	0.82	0.82	0.80	0.81	367.40
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.91	0.91	0.90	0.906	410.95
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	0.7	0.82	0.81	0.776	351.98

Con estos datos corroboramos lo dicho por (Ríos Cadavid 2010), que los adhesivos que están formulados a partir de polímeros acrílicos, los cuales son típicamente más costosos, pero resistentes a altas temperaturas y a la oxidación. Estos presentan en general una más baja respuesta a la aplicación inicial (antes de ejercer presión —tack—) y requieren un tiempo mayor para alcanzar su máxima adhesión, sin embargo son menos propensos a desarrollar

bordes pegajosos y mantienen un nivel más consistente de reposicionabilidad en las etiquetas removibles. Por lo tanto según (San Andrés et al. 2010) el PAB es sensible a la presión.

En la tabla 4.5 se presenta la prueba de desprendimiento –Peel” al 100% para mezclas PAB/NWC, con dos diferentes contenidos en peso (0.1 y 0.5wt%). Para NWC-enzimática se aprecia que a medida que se incrementa el contenido de las NWC se incrementa la fuerza promedio de desprendimiento. Contrariamente con el NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, donde su incremento en su concentración da como resultado un decremento en la fuerza promedio de desprendimiento.

Adicionalmente al comparar los NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con los NWC-enzimáticas, estos últimos generaron un valor mayor en la fuerza promedio adhesiva. Este dato puede darse por la incompatibilidad que los NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan debido a la sulfatación que presentan las cadenas de celulosa después del tratamiento ácido con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabla 4. 5. Prueba Peel- de mezclas NWC/PAB

Nombre de muestra	wt%	lbf	lbf	lbf	Fuerza adhesiva promedio (lbf)	Fuerza adhesiva promedio (gf)
NWC-enzimática	0.1	0.13	0.12	0.13	0.126	57.152
NWC-enzimática	0.5	0.17	0.16	0.12	0.15	68.03
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.14	0.14	0.16	0.146	66.224
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	0.11	0.11	0.11	0.11	49.895

En la tabla 4.6 se observa la correlación entre ambas mezclas que corrobora que la metodología empleada es correcta.

Tabla 4. 6. Tabla de correlaciones entre las mezclas

Nombre de muestra	Correlación 0.1%	Correlación 0.5%	Pasa/Falla
NWC-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9991	0.9974	Pasa
NWC-enzimática	0.9943	0.9991	Pasa

## 4.6 Simulación molecular

### 4.6.1 Simulación molecular del poli(acrilato de butilo)

Para la simulación del PAB, se construyó una cadena formada por 50 unidades del monómero. Dicha cadena polimérica se llevó a su estado mínimo de energía por optimización geométrica.

La figura 4.22 presenta el análisis de una molécula de PAB por enlaces puentes de hidrógeno, con una distancia máxima de aceptación de 2.0 y un ángulo mínimo donador-aceptor de hidrógenos de 90°. Este análisis indica la interacción intra-molecular de la molécula del PAB. Especialmente el monómero medio de la cadena de PAB contiene CH y grupos C=O, que contribuyen a estabilizar y dar a la molécula una conformación estructural. Mostrando que las principales fuerzas que están presentes son las intra-moleculares mostrando interacciones a distancias muy cortas. En esta misma fracción se observa la distancia de 1.211 y 1.366 Å de los enlaces C=O y C-O.

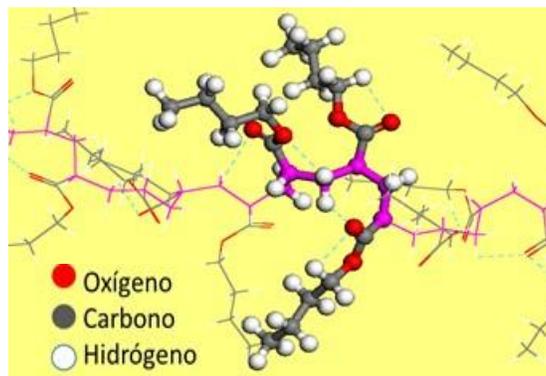


Figura 4. 22. Simulación de la molécula del PAB: Análisis por enlaces de hidrógeno.

Los enlaces Van Der Waals, son de bajo nivel energético y son importantes en moléculas de alto peso molecular como los polímeros.

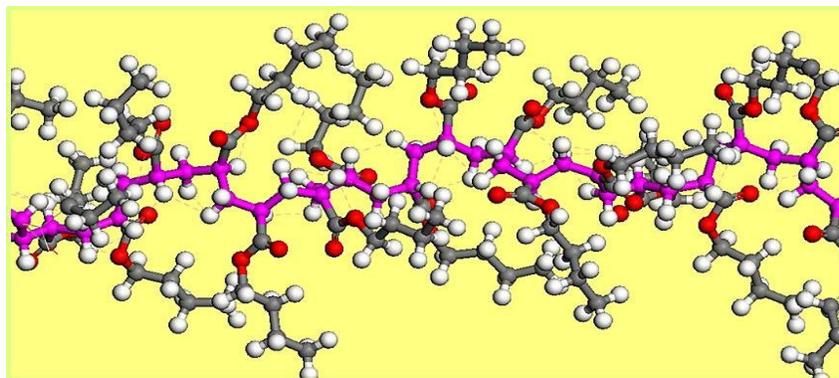


Figura 4. 23. Simulación de la molécula del PAB: Análisis Van der Waals.

En la figura 4.23 se observa el análisis de fuerzas Van der Waals en la cadena del PAB. Mostrando un gran número de enlaces a lo largo de la estructura molecular de la PAB, la distancia absoluta del enlace se determinó a 2.35 Å. La gran cantidad de enlaces afectan la

conformación de la estructura molecular del PAB pero en escala inferior debido a los enlaces del tipo intra-molecular.

#### 4.6.2 Simulación molecular de la celulosa

Se realizó el análisis de fuerzas por puentes de hidrógeno de la celulosa figura 4.24 a una distancia máxima de aceptación de 2.16 Å, en donde se observó la formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Este comportamiento se debe a la atracción entre los enlaces O-H...O-C que presentan un factor importante que promueven la cristalinidad de la celulosa. De esta evaluación se pudo observar la linealidad de la celulosa.

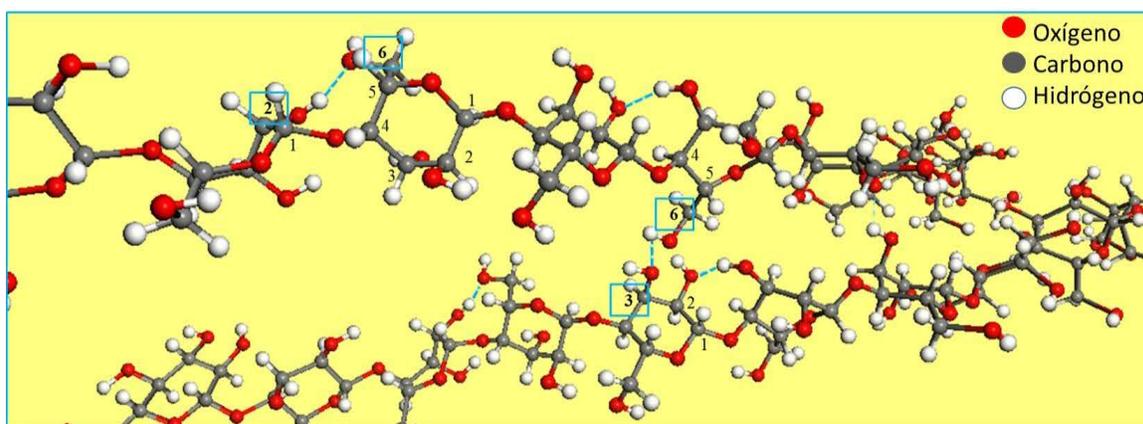


Figura 4. 24. Simulación de la molécula de la celulosa: Análisis puentes de hidrógeno.

Este estudio corrobora el hecho que la celulosa es un material hidrófilo (Biermann *et al.* 2001). La razón de su dificultad de disolución en solución acuosa es debido a la existente de grandes cantidades de enlaces de hidrógeno. Hay dos tipos de uniones por puentes de hidrógeno: enlaces de hidrógeno intermoleculares, y intramoleculares (Gardner and Blackwell 1974). El otro es entre el C2--OH y el oxígeno C6 de un residuo de glucosa vecina (02-H---06) con enlace longitud de 2.726 Å. El enlace de hidrógeno intermolecular es importante entre el C6--OH y C3 de oxígeno (06-H---03) con longitud de enlace de 2.846 Å.

La simulación molecular figura 4.25 por enlaces de Van der Waals indica los enlaces intermoleculares presentes.

El análisis se realizó a 2.35 Å. En este análisis se aprecia la interacción de las fuerzas moleculares. Por otro lado, hay grupos polares libres (C=O, -OH) que permiten, además, promover las interacciones intermoleculares con otras cadenas.

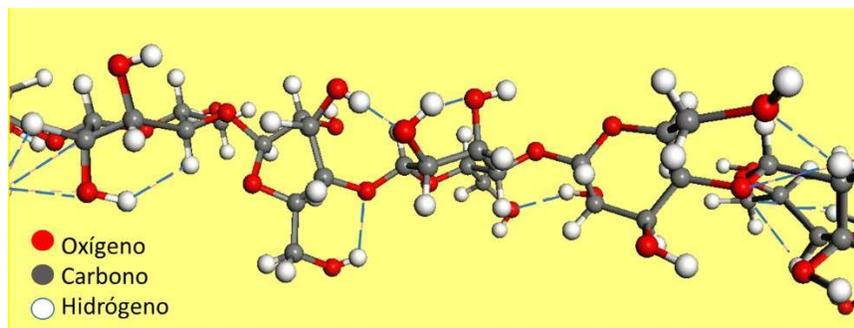


Figura 4. 25. Simulación de la molécula de celulosa: Análisis Van der Waals.

#### 4.6.3 Simulación molecular del PAB/celulosa

Factores como los grupos polares libres exhibidos por la celulosa podrían determinar las interacciones entre CNW y PAB. Las interacciones entre el PAB y la celulosa figura 4.26 se analizó bajo dos condiciones: a) cuando el área de contacto de la cadena de celulosa es mayor y se origina por un acoplamiento lateral entre las dos cadena, y b) cuando el contacto de la celulosa es puntual y se da solo en un extremo de la cadena polimérica.

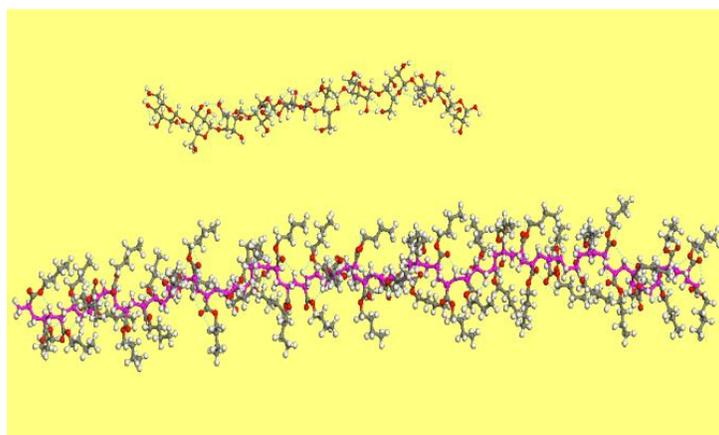


Figura 4. 26. Simulación de la molécula de PAB/celulosa.

En la Figura 4.27 y 4.28 se observan las interacciones debido a enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intermoleculares bajo un arreglo en paralelo y perpendicular, incisos a) y b), respectivamente. La disposición molecular en paralelo generó las mayores

interacciones como consecuencia de una zona más superficial, siendo más intensivo para los enlaces de hidrógeno. Como resultado, la asociación entre CNW - PAB es más intensa cuando las moléculas se alinean entre sí.

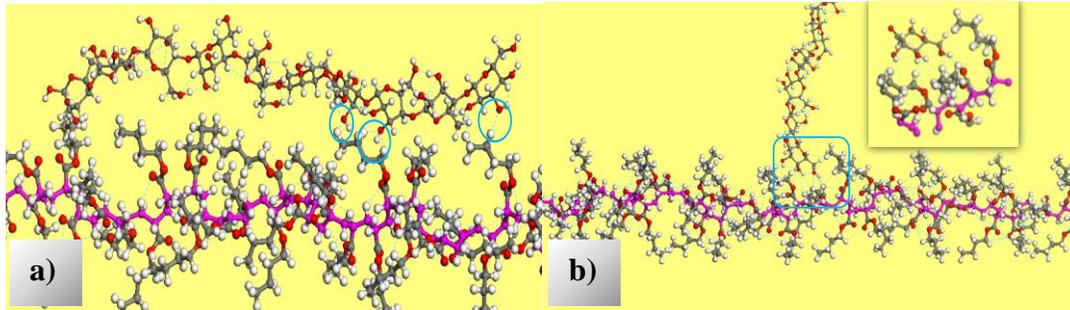


Figura 4. 27. Análisis por simulación molecular de PAB/celulosa por puentes de hidrógeno: a) Paralelas, b) Acoplamiento perpendicular.

Aunque, los enlaces de Van der Waals son menores que los enlaces de hidrógeno, su presencia es importante debido a que ambas moléculas son partes fundamentales en su geometría. Adicionalmente, en el caso de los polímeros los enlaces Van der Waals, son importantes por la acción acumulativa de los monómeros.

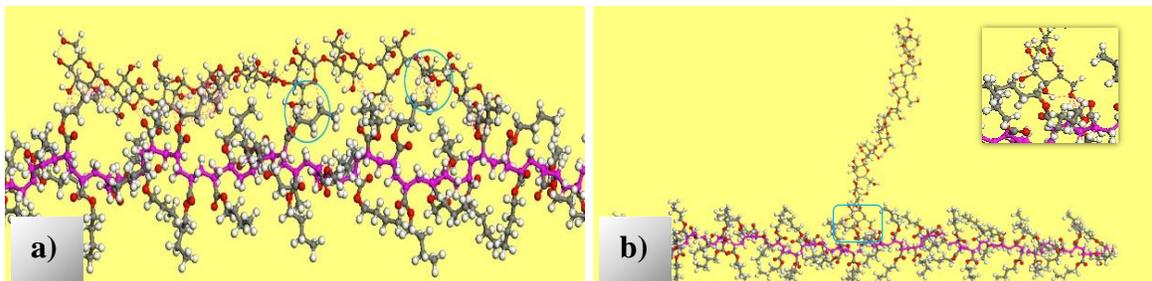


Figura 4. 28. Análisis por simulación molecular de PAB/celulosa por análisis por Van der Waals: a) Acoplamiento Paralelo, b) Perpendicular.

Infiriendo, simulación molecular establece que existen una serie de uniones entre el PAB y la celulosa, que por su debilidad no permiten una disociación de las cadenas de celulosa aglomeradas como nanowhiskas. Lo que puede permitir la presencia de nanowhiskas de presencia duradera en la matriz de PAB. Pero lo suficientemente adecuada en extensión que le permite al PAB se empleada como una matriz reforzada.

#### 4.6.4 Celda amorfa

La obtención de los modelos amorfos para realizar las simulaciones inicio con la construcción de la celda amorfa de las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NWC-enzimáticas y el PAB de acuerdo a los valores de mayor estabilidad de las moléculas obtenidas anteriormente. Para la formación del modelo amorfo se creó una celda a 25°C.

En la figura 4.29 se puede observar la celda amorfa en la cual se encuentran NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NWC-enzimáticas y PAB. En una parte de esta celda (la esquina) se observa una aglomeración de cadenas PAB, NWC-enzimáticas y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Particularmente existe una asociación mas estrecha (longitudinal) de la cadena de PAB con la NWC-enzimáticas. Esto se debe a que se generan interacciones más fuertes dentro del modelo entre los -O- de las NWC-enzimáticas y los H del PAB generando una gran cantidad de puentes de hidrógeno que son las fuerzas principales que mantienen esta unión.

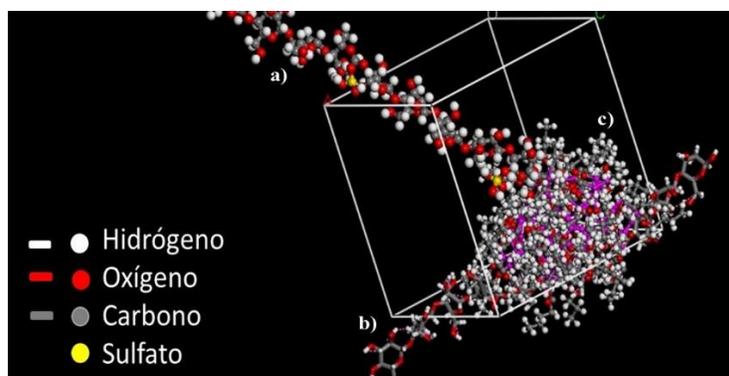


Figura 4. 29. Análisis de celdas amorfas entre a) NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) NWC-enzimáticas y c) PAB.

En el caso del PAB con las NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es dada cierta repulsión de forma puntual debido a la presencia de los grupos sulfato (producidas al momento de la sulfatación) que generan cargas negativas contrarias.

Las cadenas de PAB, debido a su flexibilidad están envolviendo (interpenetrándose) a las cadenas de los dos nanowhiskas. La asociación entre estos NWC es distante y este es un motivo para considerar el efecto que grupo sulfoxido genera a nivel molecular.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En el presente estudio, prepararon nanowhiskas de celulosa / PBA. Para explicar la interacción polímero-polímero, se utilizó la simulación molecular. Derivado de este análisis, se determinaron las interacciones entre CNW y PBA y de los materiales puros.

- Se sintetizó el poli(acrilato de butilo) a partir del acrilato de butilo y nanowhiskas de celulosa a partir de dos métodos, hidrólisis química y enzimática, obteniéndose materiales puros con características idóneas para la obtención de las mezclas a dos relaciones en peso.
- Se conocieron las variaciones estructurales, morfológicas de los polímeros obtenidos por FTIR-ATR. DRX y MEB.
- El Análisis de FTIR-ATR confirmó la presencia de las interacciones intermoleculares de hidrógeno en las muestras de CNW / PBA siendo estos más intensivos que Van der Waals. Considerando estos resultados, podemos concluir que la información teórica asegura asociación adecuada entre CNW y PBA polímeros y esto fue confirmado experimentalmente por FTIR-ATR.
- Por el análisis de DRX, se pudo determinar que los NWC ácidos son más cristalinos que los obtenidos mediante hidrolisis enzimática y este a su vez que la celulosa. Este dato corroboró los análisis por FTIR.
- Por MEB se advirtieron diferencia morfológicas notables en la celulosa, mientras que los NWC fueron fibras cortas con menor espesor y tamaño. Por MEB se pudo determinar la integración de los dos polímeros NWC/PAB, y claramente se visualizó la presencia de una sola fase. Indicando que los NWC interactúan eficazmente con el PBA a las concentraciones indicadas.
- La MEB fue útil al establecer que se presentan zonas de mayor orden en los nanowhiskas preparados mediante soluciones ácidas. Estas fibrillas forman arreglos cristalinos que posibilitan el incremento de las propiedades de matrices, como el PAB y la celulosa.

- Se analizaron las propiedades de adhesividad por dos pruebas: Loop-Tack y Peel. En la prueba de Loop-Tack se determinó que una mayor fluencia facilita la adhesión inicial la cual está directamente relacionada a las concentraciones de NWC agregadas al PAB. El análisis mostro que a mayor concentración de NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NWC-enzimáticas 0.5 wt% disminuye la fluencia y adhesión en las mezclas.
- Para la prueba Peel, al comparar los NWC-enzimáticas y NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estos generaron un valor mayor en la fuerza promedio de desprendimiento. Debido a la presencia de los grupos sulfatos de los NWC-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que generan cargas negativas contrarias que disminuyen la superficie de contacto.
- Se estimaron las condiciones de la interacción nanowhiskas de celulosa/poli(acrilato de butilo) empleando simulación computacional y se determinó para el PBA la presencia de interacciones intra-molecular principalmente, que contribuyen a estabilizar y dar a la molécula una conformación estructural. Estas interacciones son localizadas a distancias muy cortas. El análisis de fuerzas Van der Waals en la cadena del PAB, mostró un gran número de enlaces a lo largo de la estructura molecular siendo éstas de bajo nivel energético.
- La celulosa mostró una configuración molecular lineal y plana debido a los enlaces principalmente por puente de hidrogeno que se formaron entre O-H • • • O-C de las cadenas adyacentes lo cual promueve la cristalinidad de la celulosa. También, se observaron grupos polares libres que permiten a la celulosa interactuar molecularmente con otras cadenas de otras moléculas.
- Se identificaron altas interacciones moleculares debido a la unión de hidrógeno y Van der Waals en muestras de los NWC / PBA, principalmente en el arreglo molecular paralelo entre CNW y PBA.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afanas' ev, N., G. Prokshin, T. Lichutina, M. Gusakova, A. Vishnyakova, D. Sukhov & O. Y. Derkacheva (2007) Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: a Fourier IR study. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80, 1724-1727.
- Baumann, M. G. & A. H. Conner (1994) Carbohydrate polymers as adhesives. *Handbook of Adhesive Technology*, ed. A. Pizzi and K. Mittal, Marcel Dekker Inc., New York, 299-313.
- Bermejo, J. S. Bioadhesión, Bioadhesivos y Adhesivos Naturales. *Innovaciones Científicas en Adhesión*.
- Besednjak, A. & A. B. Dietrich. 2009. *Materiales compuestos*. Univ. Politèc. de Catalunya.
- Beyer, H. & W. Walter. 1987. *Manual de química orgánica*. Reverte.
- Biermann, O., E. Hädicke, S. Koltzenburg & F. Müller-Plathe (2001) Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3822-3825.
- Billmeyer, F. W. 1975. *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
- Bondeson, D., A. Mathew & K. Oksman (2006) Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13, 171-180.
- Brandrup, J., E. H. Immergut & E. A. Grulke. 1999. *Polymer Handbook, 4th Edition*. Wiley.
- Bruice, P. Y., V. G. y Pozo & N. Farfán. 2008. *Química orgánica*. Pearson Educación.
- Carrillo, F., X. Colom, J. Sunol & J. Saurina (2004) Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, 40, 2229-2234.
- Ciolacu, D., F. Ciolacu & V. I. Popa (2011) Amorphous cellulose—structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45, 13.
- Cirilo, A. D., C. M. Llombart & J. J. Tamargo. 2003. *Introducción a la química terapéutica*. Ediciones Díaz de Santos.

- Colom, X., F. Carrillo, F. Nogues & P. Garriga (2003) Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 543-549.
- Costa, R. O., F. S. Lameiras & W. L. Vasconcelos (2003) Structural control in poly (butyl acrylate)-silica hybrids by modifying polymer-silica interactions. *Journal of sol-gel science and technology*, 27, 343-354.
- Chaidedgumjorn, A., H. Toyoda, E. R. Woo, K. B. Lee, Y. S. Kim, T. Toida & T. Imanari (2002) Effect of (1→3)-and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. *Carbohydrate Research*, 337, 925-933.
- Cheng, S., M. Zhang, N. Dixit, R. B. Moore & T. E. Long (2012) Nucleobase Self-Assembly in Supramolecular Adhesives. *Macromolecules*, 45, 805-812.
- Dai, D. & M. Fan (2010) Characteristic and performance of elementary hemp fibre. *Materials Sciences and Applications*, 1, 336.
- Dash, R. & A. J. Ragauskas (2012) Synthesis of a novel cellulose nanowhisker-based drug delivery system. *RSC Advances*, 2, 3403-3409.
- Derecskei, B. & A. Derecskei-Kovacs (2006) Molecular dynamic studies of the compatibility of some cellulose derivatives with selected ionic liquids. *Molecular Simulation*, 32, 109-115.
- Dong, X. M., J.-f. Revol & D. G. Gray (1998) Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5, 19-32.
- Ege, S. 1997. *Química orgánica: estructura y reactividad*. Reverté.
- Eichhorn, S., A. Dufresne, M. Aranguren, N. Marcovich, J. Capadona, S. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman & S. Renneckar (2010) Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45, 1-33.
- Eichhorn, S. J. (2011) Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. *Soft Matter*, 7, 303-315.
- Espino-Pérez, E., J. Bras, V. Ducruet, A. Guinault, A. Dufresne & S. Domenek (2013) Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly (lactide) based bionanocomposites. *European Polymer Journal*, 49, 3144-3154.

- Favier, V., H. Chanzy & J. Cavaille (1995) Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28, 6365-6367.
- Filson, P. B., B. E. Dawson-Andoh & D. Schwegler-Berry (2009) Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chemistry*, 11, 1808-1814.
- Fleming, K., D. G. Gray & S. Matthews (2001) Cellulose crystallites. *Chemistry-A European Journal*, 7, 1831-1836.
- Gardner, K. & J. Blackwell (1974) The structure of native cellulose. *Biopolymers*, 13, 1975-2001.
- Geissman, T. A. 1973. *Principios de química orgánica*. Reverté.
- Gomis, A. M. 2012. *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.
- Grant, D., W. F. Long, C. F. Moffat & F. B. Williamson (1991) Infrared spectroscopy of heparins suggests that the region 750-950 cm<sup>-1</sup> is sensitive to changes in iduronate residue ring conformation. *Biochemical journal*, 275, 193.
- Harwood, H. J. (1971) Principles of polymerization (Odián, George). *Journal of Chemical Education*, 48, A734.
- Herrera, M., A. Mathew & K. Oksman. 2012. Characterization of cellulose nanowhiskers: A comparison of two industrial bio-residues. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012006. IOP Publishing.
- Hon, D. N.-S. & N. Shiraishi. 2000. *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*. CRC Press.
- Joksimović, G. & Z. Marković (2007) Investigation of the mechanism of acidic hydrolysis of cellulose. *Acta agriculturae Serbica*, 12, 51-57.
- Kaelble, D. (1971) Rheology of adhesion. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry*, 6, 85-112.
- Klemm, D., B. Heublein, H. P. Fink & A. Bohn (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393.

- Kumar, A., Y. S. Negi, V. Choudhary & N. K. Bhardwaj (2014) Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2, 1-8.
- Lee, J. H., S. H. Park & S. H. Kim (2013) Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. *Macromolecular Research*, 21, 1218-1225.
- Li, D., Z. Liu, M. Al-Haik, M. Tehrani, F. Murray, R. Tannenbaum & H. Garmestani (2010) Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite. *Polymer bulletin*, 65, 635-642.
- Ludueña, L. N., A. Vecchio, P. M. Stefani & V. A. Alvarez (2013) Extraction of cellulose nanowhiskers from natural fibers and agricultural byproducts. *Fibers and Polymers*, 14, 1118-1127.
- Mejía, T., F. Mújica, A. González & J. Ortega (2002) Proteínas con afinidad a celulosa: una herramienta en biotecnología. *Avance y Perspectiva*, 21, 267-271.
- Moncada, E. (2007) NANOTECHNOLOGY, FOOD AND DRUG PACKAGING APPLICATIONS. *Vitae*, 14, 114-120.
- Morrison, R. T. & R. N. Boyd. 1998. *Química orgánica*. Pearson Educación.
- O'Sullivan, A. C. (1997) Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4, 173-207.
- Oh, S. Y., D. I. Yoo, Y. Shin & G. Seo (2005) FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*, 340, 417-428.
- Oksman, K., A. Mathew, D. Bondeson & I. Kvien (2006) Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66, 2776-2784.
- Pataquiva Mateus, A. (2011) Nanotecnología.
- Poole, C. P. & F. J. Owens. 2007. *Introducción a la nanotecnología*. Reverté.
- Pu, Y., D. Zhang, P. M. Singh & A. J. Ragauskas (2008) The new forestry biofuels sector. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, 58-73.
- Rapaport, D. C. 2004. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press.
- Ríos Cadavid, A. (2010) Determinación de la existencia de información técnica en reciclabilidad de papeles con adhesivo PSA.

- San Andrés, M., R. Chércoles, M. Gómez & J. M. de la Roja (2010) Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de Obras de Arte y Bienes Culturales. Caracterización por espectroscopía FTIR-ATR. *Proceedings X Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo (GEIIC), Madrid*, 33-51.
- Schneberger, G. L. 1983. *Adhesives in manufacturing*. New York: MARCEL DEKKER, INC.
- Schofield, W. & J. Badyal (2006) Pulsed plasma polymerisation of butylacrylate for pressure-sensitive adhesion. *Plasma chemistry and plasma processing*, 26, 361-369.
- Seymour, R. B. & C. E. Carraher. 1995. *Introducción a la Química de los Polímeros*. Reverté.
- Sivtsov, E. & N. Lavrov (2007) Synthesis of n-Butyl acrylate copolymers for medical adhesives. *Polymer Science Series C*, 49, 245-250.
- Sperling, L. H. 2005. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons.
- Terech, P., L. Chazeau & J. Cavaille (1999) A small-angle scattering study of cellulose whiskers in aqueous suspensions. *Macromolecules*, 32, 1872-1875.
- Walton, H. F. & J. Reyes. 1983. *Análisis químico e instrumental moderno*. Reverté.
- Wang, G. (2011) Synthesis of poly (n-butyl acrylate) homopolymers by activators generated by electron transfer (AGET) ATRP using FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/succinic acid catalyst. *Iran Polym J*, 20, 931-938.
- Wang, J. & P. Somasundaran (2005) Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques. *Journal of colloid and interface science*, 291, 75-83.
- Weiss, J., P. Takhistov & D. J. McClements (2006) Functional materials in food nanotechnology. *Journal of food science*, 71, R107-R116.
- Yúfera, E. P. 1995. *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Reverté.
- Zhang, H.-P., X. Lu, L.-M. Fang, J. Weng, N. Huang & Y. Leng (2008) Molecular dynamics simulation of RGD peptide adsorption on titanium oxide surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19, 3437-3441.

Zuluaga, R., J. L. Putaux, J. Cruz, J. Vélez, I. Mondragon & P. Gañán (2009) Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76, 51-59.