



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES

Y EXACTAS

**Maestría en Ciencia y Tecnología de
Nanomateriales**

**“Copolímeros de injerto de celulosa con
metacrilato de glicidilo: Obtención de
nanocompositos poliméricos con ZnO”**

Tesis

Que para obtener el título de

Maestro en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales

PRESENTA

I.Q. Miguel Ángel Saldaña Sánchez

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. David Contreras López
Universidad de Guanajuato

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo
Universidad de Guanajuato

GUANAJUATO. GTO.

Octubre 2023



DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente

trabajo de tesis titulado:

“Copolímeros de injerto de celulosa con metacrilato de glicidilo:

Obtención de nanocompositos poliméricos con ZnO”

Presentado por:

I.Q. Miguel Ángel Saldaña Sánchez

Director de tesis:

Dr. David Contreras López

Codirector:

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo



Miembros del jurado asignado para evaluar el trabajo titulado:

**“Copolímeros de injerto de celulosa con metacrilato de glicidilo:
Obtención de nanocompositos poliméricos con ZnO”**

Presidente:

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Secretario:

Dr. José Antonio Guerra Contreras

Vocal:

Dra. Lorena Nayeli Méndez Alvarado

Sinodal suplente:

Dra. Beatriz Ruiz Camacho.



Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por la beca otorgada durante la realización de este trabajo y a lo largo de la maestría.

A mis asesores, **Dr. David Contreras López** y al **Dr. Zeferino Gamiño Arroyo**, por todo el conocimiento que me brindaron, tiempo, observaciones, consejos, apoyo y sugerencias para mejorar no solo en mi ámbito como investigador, si no como persona también.

A mis sinodales, **Dra. Rosalba Fuentes Ramírez**, **Dra. Lorena Nayeli Méndez Alvarado**, **Dra. Beatriz Ruiz Camacho** y **Dr. José Antonio Guerra Contreras** quienes también fueron mis maestros y, gracias a su conocimiento aportado, comentarios y discusiones, me ayudaron a formar y desarrollar este proyecto de maestría.

Al **Q. Fernando de Jesús Amézquita López**, **M.C.F. Diana Mendoza Olivares** y **Q. Odemarys Vallejo Tinoco** del Laboratorio de Química Analítica de la DCNE en la Universidad de Guanajuato por la facilitación de equipos para caracterización de muestras por FT-IR.

Al **Dr. Ramón Antonio Zárraga**, **Dra. Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez** y **Q. Isela Paulina Castro Becerra** del Laboratorio de Servicios de Espectroscopía, Cromatografía y Calorimetría de la DCNE en la Universidad de Guanajuato por facilitación de equipos para caracterización FT-IR, espectroscopía UV-Vis y TGA.

Al **Dr. Ricardo Navarro Mendoza** del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular de la DCNE en la Universidad de Guanajuato por su ayuda en las caracterizaciones por vía SEM y EDX

Al **Dr. Claude St. Thomas**, del Departamento de Procesos de Polimerización parte del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su ayuda en la caracterización por RMN de Sólidos.

A mi compañera de laboratorio, **Erika**, quien me ayudó con ideas y mejoras durante el desarrollo experimental de mi trabajo, así como su tiempo para hacer más amenas esas largas jornadas en el laboratorio.



Dedicatorias

Esta tesis de maestría se la dedico especialmente a mis padres, **Ma. Catalina Sánchez Caudillo** y **Esteban Saldaña Saldaña** (QEPD). Son mi motor para seguir adelante y siempre me dejaron perseguir mis sueños sin importar cuán locos fueran, nunca dudaron de mí y siempre me motivaron a seguir adelante dándome todo lo que necesité, enseñándome en el proceso. Infinitas gracias a ambos, los amo y siempre están en mi corazón.

A mis hermanos, **Luis Alberto Saldaña Sánchez** y **Fernando Esteban Saldaña Sánchez** que, a pesar de la carrilla y bromas, se sienten orgullosos de que “el enano” haya llegado tan lejos y que aún tiene camino por recorrer.



Tabla de contenido

Resumen.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	3
1.1 Matriz polimérica	4
1.2 Nanopartículas inorgánicas	5
Capítulo 2. Marco teórico	7
2.1 Copolímeros de injerto.....	7
2.2 Síntesis de polímeros de injerto.....	7
2.2.1 Tipos de copolímeros de injerto.....	8
2.2.2 Polimerización por radicales libres convencionales.....	9
2.3 Precursor biopolimérico, la celulosa	11
2.3.1 Fabricación de compositos poliméricos a partir de celulosa	16
2.3.2 Estudios de la nanocelulosa	16
2.3.3 Estudios de nanocompositos de celulosa	17
2.4 El injerto polimérico, el metacrilato de glicidilo (GMA) y estudios relacionados	19
2.5 El refuerzo, NP's de óxido de zinc (ZnO).	20
2.6 Técnicas para deposición y síntesis de nanopartículas.....	22
2.6.1 SPIN COATING	22
2.6.2 SOL-GEL	23
2.6.3 Métodos sonoquímico y sonoelectroquímico.....	24
Capítulo 3. Enfoque de la tesis.....	27
3.1 Justificación	27
3.2 Hipótesis.....	27
3.3 Objetivo.....	27
3.4 Objetivos particulares	27
Capítulo 4. Metodología experimental	28
4.1 Procesos de polimerización a utilizar.....	30
4.1.1 Polimerización por apertura de anillo de celulosa (radicales libres) tipo “GRAFTING FROM”	30
4.1.2 Polimerización por sustitución “GRAFTING ONTO”	33
Capítulo 5. Caracterizaciones para emplear durante el trabajo	36
5.1 Difracción de rayos X.....	36
5.2 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	37



5.3	Espectroscopía FTIR/ATR.....	39
5.4	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³ C.....	41
5.5	Método de microscopía electrónica de barrido.....	42
5.6	Pruebas mecánicas.....	44
5.7	Ángulo de contacto	44
5.8	Análisis termogravimétrico	46
Capítulo 6. Resultados y discusión		48
6.1	Determinación del peso molecular de la CMC.....	48
6.2	Determinación del grado de sustitución.....	50
6.3	Espectro FTIR de la CMC.....	52
6.4	Espectro de RMN de ¹³ C de la CMC.....	53
6.5	Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la matriz de CMC.....	54
6.6	Espectro FTIR del GMA.....	57
6.7	Espectro FTIR para matriz y material compuesto tipo “grafting from”	58
6.8	Espectro de RMN de ¹³ C de la matriz “grafting from”	61
6.9	Microscopía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto “grafting from”	63
6.10	Contenido de gel.....	66
6.11	Absorción de agua.....	66
6.12	Análisis termogravimétrico para matriz y material compuesto tipo “grafting from”	67
6.13	Análisis de ángulo de contacto para matriz y material compuesto tipo “grafting from”	69
6.14	Pruebas mecánicas para matriz y material compuesto tipo “grafting from”	71
6.14.1	Grosor y dureza	71
6.14.2	Tensión	74
6.15	Espectro FTIR para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”	77
6.16	Microscopía electrónica de barrido (SEM) para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”	79
6.17	Espectro de RMN de ¹³ C de la matriz “grafting onto”	81
6.18	Análisis termogravimétrico para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”	83
6.19	Análisis del ángulo de contacto para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”	85
6.20	Pruebas mecánicas para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”	87
6.20.1	Grosor y dureza	87
6.20.2	Tensión	89
6.21	Difracción de Rayos X para ZnO	90



6.22	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa para ZnO	92
6.23	Espectroscopía FTIR ZnO	93
6.24	Microscopía electrónica de barrido (SEM) para ZnO	94
	Conclusiones	100
	Referencias.....	102

Tabla de figuras

Figura 1.	Diferentes tipos de configuraciones de obtener un compuesto	4
Figura 2.	Forma general de un copolímero tipo injerto.....	7
Figura 3	Esquema de la formación del Injerto sobre o "Grafting Onto".....	8
Figura 4	Esquema de la formación del Injerto desde o "Grafting From".....	9
Figura 5	Esquema de la formación del Injerto a través de o "Grafting Through".....	9
Figura 6	Mecanismo de la polimerización por radicales libres (FRP).....	10
Figura 7.	PIB trimestral de la producción de pulpa, papel y cartón en México según el INEGI.....	12
Figura 8	Estructura química de la celulosa y su fuente principal donde se le puede encontrar.	13
Figura 9	Termograma DSC de 3 muestras de α -Celulosa. Negro: Cáscara de cacahuete (GCN), azul: microcristalito a partir de la cáscara de cacahuete (MCGN), verde: Microcristalito comercial (MCCA) [29]......	14
Figura 10	Curvas de resistencia mecánica de nanopapeles de celulosa a base de nanofibras de distintos diámetros [33]	15
Figura 11.	Cantidad de publicaciones referentes al campo de la nanocelulosa por año [33]	17
Figura 12	Estructura molecular del metacrilato de glicidilo (GMA).....	19
Figura 13	Estructuras de a) Sal de roca y b) Zinc-blenda del ZnO.....	21
Figura 14	Estructura tipo Wurtzita del ZnO	21
Figura 15	Principio básico de la técnica spin coating [60].	23
Figura 16	Diferentes procesos Sol-gel para forma de nanopartículas [62].	24
Figura 17	Esquema de la implosión de burbujas bajo condiciones ultrasónicas [64].	25
Figura 18	Configuración esquemática de un proceso sonoelectroquímico [66].	26
Figura 19.	Metodología de injerto por medio de apertura de anillo epoxy de PGMA.	28
Figura 20.	Metodología de injerto por medio de apertura de anillo glucosídico y FRP de la celulosa	29
Figura 21.	Agitador mecánico equipado para la dilución de la CMC.....	31
Figura 22.	Obtención del copolímero de injerto y posterior separación por centrifugación.	32
Figura 23.	Formación de la película del copolímero para posterior secado y extracción Soxhlet. ..	33
Figura 24.	Esquema de la metodología de reacción por apertura de anillo epoxy donde A) Dilución de GMA, B) Reacción en atmósfera inerte y C) Obtención de la película.....	33
Figura 25.	Esquema representativo de la Ley de Bragg.....	37
Figura 26.	Equipo de espectrofotometría UV-Vis con esfera de integración y portamuestra (derecha)	38
Figura 27.	Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)	40



Figura 28. Espectroscopio FTIR de reflectancia total atenuada (ATR)	40
Figura 29. Equipo de RMN de ¹³ C Burkner	42
Figura 30. Interacción del haz de electrones con la muestra en la microscopía SEM	43
Figura 31. Microscopio Zeiss Sigma HD VP	44
Figura 32. Esquema representativo de la medición del ángulo de contacto.	45
Figura 33. Smartphone Oppo Reno 7.....	45
Figura 34. Interfaz del plugin "drop análisis" dentro de ImageJ.....	46
Figura 35 Esquema de una termobalanza. A) brazo B) copa y soporte de muestra C) contador de peso D) lámpara y fotodiodos E) bobina F) imán G) control de amplificador H) tarador I) amplificador J) registro.....	47
Figura 36 Equipo de análisis térmico SDT-Q600	47
Figura 37. Montaje del equipo de viscosimetría capilar	48
Figura 38. Gráficas de viscosidades para determinación de peso molecular.	50
Figura 39. Espectro FTIR de la CMC	53
Figura 40. Espectro de RMN de ¹³ C para la CMC.....	54
Figura 41. Micrografía SEM transversal de la película de CMC donde A) 1k aumentos y B) 5k aumentos	55
Figura 42. Análisis elemental de la película de CMC.....	56
Figura 43. Espectro FTIR del GMA.....	57
Figura 44. Espectro FTIR de la matriz de CMC funcionalizada con GMA tipo "Grafting from"	58
Figura 45. Comparación de la matriz de CMC sin injertar e injertada con GMA tipo "Grafting from"	59
Figura 46. Comparación de la presencia del injerto en relación con la masa de GMA	60
Figura 47. Espectro FTIR del material compuesto tipo "grafting from"	61
Figura 48. Espectro de RMN de ¹³ C para la matriz tipo "grafting from"	62
Figura 49. Micrografía SEM transversal de la matriz polimérica "grafting from".....	63
Figura 50. Análisis elemental de la matriz tipo "grafting from".	64
Figura 51. Micrografía SEM transversal del material compuesto tipo "grafting from".....	65
Figura 52. Análisis elemental del material compuesto "grafting from".	65
Figura 53. Análisis TGA del injerto CMC-g-GMA tipo "grafting from"	67
Figura 54. Análisis DTA para el injerto CMC-g-GMA tipo "grafting from"	68
Figura 55. Análisis DTA del material compuesto "grafting from" con 0.5 % NP ZnO	69
Figura 56. Interacción de la gota con la superficie a) inicial b) a los 10 minutos en la matriz "Grafting from".	70
Figura 57. Análisis mediante el software ImageJ de la matriz tipo "Grafting from"	71
Figura 58. Micrómetro 0-25 mm con precisión de 0.01 mm	72
Figura 59. Durómetro SHORE A utilizado para plásticos flexibles	73
Figura 60. Probeta multiusos tipo 2.....	74
Figura 61. Gráfica de esfuerzo-deformación para el blanco de CMC	75
Figura 62. Gráfica de esfuerzo-deformación para la matriz tipo "grafting from"	76
Figura 63. Gráfica esfuerzo-deformación para el material compuesto tipo "grafting from"	77
Figura 64. Espectro FTIR del injerto tipo "grafting onto".....	78
Figura 65. Espectro FTIR del material compuesto tipo "grafting onto".....	79
Figura 66. Micrografía SEM del material compuesto "grafting onto"	80



Figura 67. Análisis EDX del material compuesto "grafting onto"	81
Figura 68. Espectro de RMN de ¹³ C para la matriz "grafting onto"	82
Figura 69. Análisis TGA de la matriz tipo "grafting onto"	83
Figura 70. Análisis DTA de la matriz tipo "grafting onto"	84
Figura 71. Análisis DTA del material compuesto tipo "grafting onto"	85
Figura 72. Fotografías de la interacción de la gota de agua con la matriz polimérica tipo "Grafting onto"	86
Figura 73. Fotografías de la interacción de la gota de agua con el material compuesto tipo "Grafting onto"	86
Figura 74. Marcas en la matriz debido a la interacción con la gota de agua	87
Ilustración 75. Gráfica esfuerzo-deformación para la matriz polimérica tipo "grafting onto"	89
Figura 76. Gráfica esfuerzo-deformación para el material compuesto tipo "grafting onto"	90
Figura 77. Difractograma XRD de las NP's de ZnO sintetizadas vía sol-gel	91
Figura 78. Espectro UV-Vis para las NP's de ZnO	93
Figura 79. Espectro FTIR de la muestra de NP's de ZnO mediante método KBr	94
Figura 80. Micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO a 10k aumentos	95
Figura 81. Micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO a 100k aumentos	96
Figura 82. Análisis de tamaño de las nanopartículas	97
Figura 83. Distribución de tamaños de nanopartícula para el ZnO	98
Figura 84. Análisis elemental para las nanopartículas de ZnO	99

Acrónimos

GMA – Metacrilato de glicidilo (monómero)

UV – Radiación ultravioleta

NP's – Nanopartículas

FRP – Polimerización por radicales libres convencionales

CMC – Carboximetil celulosa de sodio

η – Viscosidad intrínseca

K – Constante de Mark-Howing-Sakurada $37 \times 10^{-3} \frac{dL}{g}$

M – Peso molecular (g/mol)

α – Factor de forma del polímero (0.61)

DS – Grado de sustitución

A – Miliequivalentes de NaOH por gramo de muestra

B – Volumen de NaOH requerido (ml)

C – Concentración de NaOH (N)



- D – Volumen de HCl requerido (mL)
- E – Concentración de HCl (N)
- F – Masa de CMC (g)
- CAN – Nitrato de amonio y cerio IV $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$
- Rpm – Revoluciones por minuto
- W_1 - Peso de copolímero después de inmersión en agua
- W_0 - Peso de copolímero antes de inmersión en agua
- THF – Tetrahidrofurano C_4H_8O
- w_1 - Peso de copolímero después de extracción soxhlet
- w_0 - Peso de copolímero antes de extracción soxhlet
- k – Constante de Scherrer (0.94)
- β – Valor de anchura completa a mitad del máximo de pico (rad)
- λ – longitud de onda de rayos x CuK_α 1.540 Å
- hv – Energía (eV)
- K – Coeficiente de absorción molar
- S – Factor de dispersión
- R – Reflectancia del material
- FTIR – Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa
- ATR – Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada
- RMN – Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
- Ppm – Partes por millón (RMN)
- FE-SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
- η_r – Viscosidad relativa
- η_{sp} – Viscosidad específica
- η_{red} – Viscosidad reducida
- η_{inh} – Viscosidad inherente
- δ – Desplazamiento químico (ppm)
- HA – Número de dureza Rockwell $\left(\frac{N}{mm^2}\right)$

Resumen

Los polisacáridos son materiales que actualmente presentan un creciente interés tanto en el ámbito industrial como académico por sus bondades ambientales y de enfoque sustentable. Uno de los polisacáridos más usados en campo de los materiales, es la celulosa, así como sus derivados debido a su estructura bien definida y capacidades mecánicas muy resaltables que le dan importancia en el campo de la nanotecnología y los materiales compuestos.

Es por este motivo que, en este trabajo, se abarcará el uso de uno de los más importantes derivados de la celulosa, la carboximetil celulosa de sodio (CMC) la cual será sometida a una funcionalización estructural con un monómero de alta importancia en el campo de los materiales compuestos debido a su alta procesabilidad e importante doble funcionalidad, el metacrilato de glicidilo (GMA) en una relación másica 1:2. Esta modificación se realizará mediante una reacción conocida como copolimerización por injerto la cual será abordada por dos vías distintas, el injerto tipo “*grafting from*” o “injerto desde” mediante modificaciones a la CMC y el injerto “*grafting onto*” o “injerto sobre” modificando ahora, el GMA. Así mismo, la matriz polimérica funcionalizada será reforzada con nanopartículas inorgánicas de óxido de zinc (ZnO) sintetizadas mediante el método sol-gel para analizar las propiedades mecánicas que estos materiales pueden llegar a mejorar en comparación con las matrices sin refuerzo e incluso su precursor, la CMC.

Para poder evaluar cada paso de la síntesis anteriormente descrita, se plantearon varios métodos de caracterización de los materiales y se fueron comparando los resultados obtenidos en ambas matrices para ver si hay diferencias clave en cada una. Para las matrices, se realizaron análisis FTIR como un inicio para evaluar si se estuvo promoviendo el injerto polimérico con los métodos de síntesis planteados, una vez corroborado, se realizaron pruebas más exhaustivas y específicas como análisis termogravimétricos para corroborar que se tiene una síntesis química y no una mezcla de los reactivos, también se realizaron pruebas de resonancia magnética nuclear de sólidos de ^{13}C para elucidar estructura química de acuerdo a los desplazamientos químicos obtenidos.

El óxido de zinc se caracterizó mediante espectroscopía FTIR, UV-vis y difracción de rayos X para cálculo de “*band-gap*” para compararlo con los valores reportados en la literatura siendo el resultado de 3.16 eV y tamaño de cristalito y ver qué fase del óxido es la predominante en la síntesis para el último análisis dando un tamaño de 2.37 nm. También, se realizó una microscopía SEM para



ver morfología del óxido y corroborar mediante análisis de distribución de tamaño si se tenían dimensiones nanométricas siendo los resultados predominantes entre 42-61 nm.

Para los materiales compuestos, se realizaron pruebas mecánicas de dureza y tensión para comprobar los tipos de injerto y se hizo una primera aproximación de los refuerzos con un 1% p/p de ZnO respecto a la matriz siendo el material compuesto *"grafting onto"* la que dio resultados mecánicos mejores siendo 87.84 HA a comparación de 73.14 HA del material *"grafting from"*. También se repitieron los análisis termogravimétricos, FTIR y SEM para los análisis de deposición y distribución de las nanopartículas. Otra prueba realizada fue el ángulo de contacto siendo que, sin el uso de nanopartículas, las superficies presentan una ligera hidrofilia de hasta 76° para el material *"grafting from"* mientras que, con nanopartículas, esta propiedad se aumentó llegando hasta 64°. Con el material *"grafting onto"*, se presentó que éste no resistía al agua, deshaciéndose en el proceso, esto debido a la modificación de la CMC volviéndola más propensa a formar puentes de H por su estructura modificada con el GMA.

Con una primera aproximación en el desarrollo de materiales compuestos a base de derivados de celulosa planteados en este trabajo de tesis, se espera poder dar un análisis introductorio a las potenciales aplicaciones que estos materiales tienen gracias a las características que presenta cada uno.



Capítulo 1. Introducción

Muchas de las investigaciones actuales se centran en la mejora de los materiales mediante el uso de fibras o partículas de diámetro nanométrico, que son mucho más resistentes, estos son llamados nanocompuestos. Los nanocompuestos son un ejemplo de nanotecnología, siendo los nanotubos o nanopartículas de carbono o metálicas los más utilizados como refuerzo.

Los materiales compuestos se forman básicamente por la unión de dos o más materiales, con el fin de conseguir con la combinación propiedades mecánicas y de conducción ideales (por ejemplo, mayor rigidez o dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, menor peso, alto poder abrasivo, ser un buen conductor térmico, lumínico o acústico), que no es posible obtener con los materiales originales. Sin embargo, los materiales compuestos tradicionales presentan algunas limitaciones como, por ejemplo, baja ductilidad. En la actualidad, se están desarrollando nanocompuestos que permiten superar las limitaciones de los materiales compuestos tradicionales.

Los nanocompositos son materiales compuestos en los que al menos una dimensión de las partículas dispersadas en la matriz polimérica tiene dimensiones del orden del nanómetro (10^{-9}m). Las dimensiones tan pequeñas de las partículas conducen a una elevada superficie interfacial.

Los nanocompositos son materiales formados por nano fases; o sea, con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. [1]

Su definición puede ser ampliada para abarcar la larga variedad de sistemas

- 1D (unidimensional)
- 2D (bidimensional)
- 3D (tridimensional)

Y materiales amorfos, que integran componentes distintos mezclados a escala nanométrica.

Los nanocompositos se pueden clasificar también en tres tipos:

Nanocompositos de matriz cerámica, de matriz metálica y matriz polimérica.

Se conoce que los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales diferentes que poseen una interfase discreta y reconocible que los separa, debido a ello, son heterogéneos (sus propiedades no son las mismas en todo su volumen). Si bien algunos materiales compuestos



son naturales (como la madera o el hueso), la gran mayoría de los materiales compuestos utilizados en la actualidad son diseñados y “fabricados” por el hombre.

Por tal razón es que existen diversas configuraciones para obtener materiales compuestos, siendo los más comunes los que presentan una fase continua común y refuerzos particulados, fibrosos o laminares como se muestran a continuación (**Figura 1**)

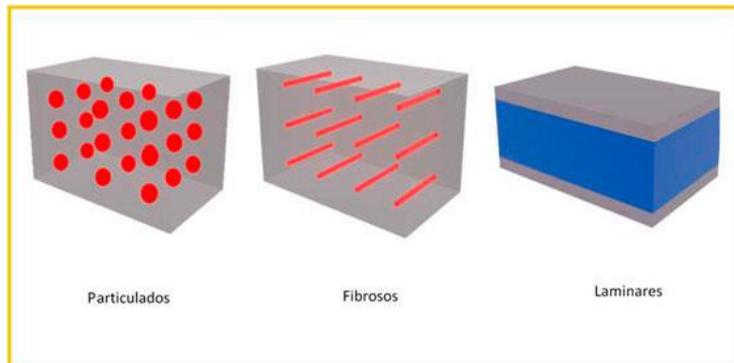


Figura 1. Diferentes tipos de configuraciones de obtener un compuesto

No hay que olvidar que este tipo de arreglos surgen por la necesidad de obtener una combinación de propiedades de compuestos cerámicos, plástico o metales con el fin de ampliar sus aplicaciones que difícilmente se encuentren en sus precursores puros o que llegan a estar limitadas. Para esto, hay que reconocer que una característica que se encuentra presente en todos los materiales compuestos y que se pueden distinguir son: la matriz o fase continua y el refuerzo o fase discontinua [2].

1.1 Matriz polimérica

Cabe señalar que el refuerzo puede ser en forma de partículas, fibras o láminas y, como regla general, es más efectiva la combinación de propiedades teniendo en cuenta que cuanto menor es el tamaño de las partículas o fibras, más homogéneamente están distribuidas en la matriz.

Así como los refuerzos pueden variar en tipo, las matrices también lo hacen, pudiendo ser del tipo metálico, cerámico o polimérico. En el presente trabajo de investigación, este se enfocará en la síntesis de una matriz polimérica a base de dos polímeros, la celulosa (un biopolímero) y unidades de metacrilato de glicidilo (GMA, monómero sintético) mediante dos rutas posibles de copolimerización de injerto.



La incorporación química de dos monómeros de naturaleza diferentes (creación de copolímeros), con diversas propiedades físicas y/o químicas, en la misma cadena del polímero en proporciones variables, conduce a la formación de nuevos materiales con gran importancia científica y comercial.

[3] Los nuevos materiales preparados por copolimerización con monómeros reactivos o funcionales tienen un interés creciente y que se está desarrollando actualmente. Estos materiales son importantes debido a la amplia gama de aplicaciones para materiales poliméricos funcionalizados.

La copolimerización es el método más exitoso y poderoso para efectuar cambios en las propiedades físicas o químicas del polímero de interés, debido a que modula las fuerzas intramoleculares e intermoleculares ejercidas entre segmentos de polímeros similares y diferentes. Por lo tanto, sus propiedades tales como temperatura de transición vítrea, punto de fusión, solubilidad, cristalinidad, permeabilidad, capacidad de teñido, adhesión, elasticidad y reactividad química se modulan y pueden variar dentro de un amplio intervalo. [4]

1.2 Nanopartículas inorgánicas

Hoy en día, la nanotecnología es considerada como una de las tecnologías clave del futuro. El rápido desarrollo de la nanotecnología ha permitido la implementación de nanopartículas de óxido metálico en recubrimientos para mejorar las propiedades del recubrimiento sin influencia significativa en su transparencia, esto por citar un ejemplo. [5]

Tal es el caso de los cristales de nanopartículas, como las de óxido de cerio (CeO_2), las cuales se utilizan para pulir instrumentos ópticos de alta precisión. Además, el CeO_2 absorbe luz ultravioleta (UV), también se emplea en lentes para soldar y en materiales que requieren estabilización ante los efectos de la luz UV. [6]

Caso similar están en las nanopartículas de TiO_2 y ZnO , las cuales han atraído un interés potencial pues se han desarrollado en las aplicaciones de recubrimiento como agentes para mejorar las propiedades mecánicas, anticorrosivas y de estabilidad térmica de los agentes poliméricos [7], en particular, como absorbentes UV. Las nanopartículas de ZnO y TiO_2 han mostrado una estabilidad química superior bajo radiación UV y a altas temperaturas en comparación con otros absorbentes UV orgánicos. Así mismo, para aplicaciones en exteriores, pueden ofrecer una protección UV más eficiente y duradera para los recubrimientos. [8,9]



También se pueden citar las nanopartículas de plata (Ag NP's), atractivas por su actividad biológica única, así como sus propiedades ópticas y catalíticas. [10] Además, debido a sus excelentes propiedades antibacteriales, se emplean en el área **biomédica** y como material de refuerzo para la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas de matrices poliméricas. [11]

Todos estos materiales inorgánicos han demostrado ser candidatos muy prometedores en propiedades antibacterianas y se les han dado varias aplicaciones. Su principal ventaja reside en la alta estabilidad y resistencias mecánica y al desgaste, así como su vida útil prolongada que se la confiere a los materiales en los que se hospeda.

Las Ag NP's no son las únicas en presentar algunas de las propiedades ya descritas, las NP's de ZnO también muestran una propiedad antibacteriana resaltable y una superficie cargada positivamente (potencial zeta, ζ aproximado de 20 mV) para la captura de bacterias. [12] No está por demás señalar, que, de los materiales antes mencionados, en esta categoría recaen también las nanopartículas de MgO, CaO y CuO.

Estos materiales inorgánicos cumplen con diversos parámetros, como es la estabilidad química y mecánica, alta relación superficie-volumen, fuerte carga superficial, robustez y durabilidad. Además, el ZnO se ha probado en varios tipos diferentes de bacterias, como bacterias gram-negativas y gram-positivas, tales como *Escherichia coli*, *Salmonella enteritis*, *Staphylococcus aureus* y *Bacillus cereus* teniendo efectividad contra [13]

Por esa razón, en este trabajo, se abordará el desarrollo de un material compuesto de matriz polimérica de origen natural, la celulosa, modificada con un monómero estructural, el GMA (metacrilato de glicidilo) con un refuerzo de nanopartículas de ZnO debido a que cumplen muchas de las características deseables como material antibacterial, así como aplicaciones antimicrobianas que en comparación con las Ag NP's, estas tienen un menor costo de producción, lo que atrae más su atención.



Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Copolímeros de injerto

Una forma de clasificar los copolímeros es por la forma de las estructuras formadas en las cadenas de polímero. Los copolímeros lineales son solo una cadena simple, mientras que los copolímeros ramificados tienen una cadena principal con otras cadenas que se ramifican hacia los lados a intervalos. Un tipo común de copolímero ramificado es el copolímero de injerto (**Figura 2**), donde la cadena principal consiste solo en la unidad monomérica A, y las ramificaciones consisten solo en una unidad monomérica B.

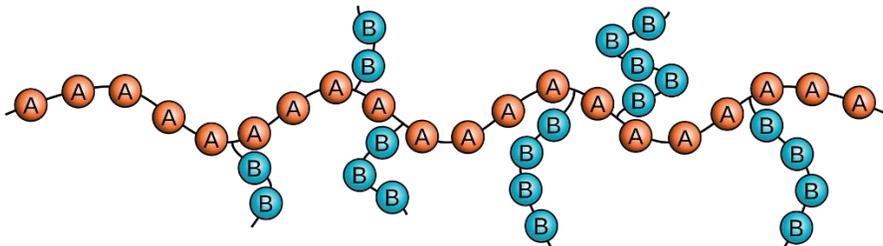


Figura 2. Forma general de un copolímero tipo injerto

En este caso, ambos monómeros llegan a conferir propiedades al copolímero de injerto resultante. Un caso de ejemplo es el poliestireno de alto impacto. Este material tiene una cadena principal de poliestireno que le da resistencia al material y tiene injertadas en la cadena principal, unidades monoméricas de polibutadieno, que le da al material una elasticidad de la que carece el poliestireno común.

2.2 Síntesis de polímeros de injerto

Los diferentes tipos de copolímeros de injerto no pueden prepararse mediante copolimerización ordinaria. De acuerdo con la estructura de la cadena ramificada del polímero injertado, es cómo se puede proponer la síntesis del polímero injertado. Generalmente puede lograrse a través de las siguientes vías [14]:



1. En la cadena principal del polímero, se introduce un grupo activo por un proceso de iniciación y por medio de la polimerización de otro monómero, se promueve una cadena ramificada
2. Una cadena molecular de un polímero está unida a otra cadena molecular de otro polímero como una cadena ramificada por injerto.

2.2.1 Tipos de copolímeros de injerto

Existen tres técnicas básicas para sintetizar este tipo de copolímeros: injerto sobre ("*grafting onto*") (ver **Figura 3**), injerto desde ("*grafting from*") (ver **Figura 4**) e injerto a través de ("*grafting through*") (ver **Figura 5**). [14]

La copolimerización de *injerto sobre*, involucra la reacción entre los grupos funcionales de dos tipos diferentes de polímeros; por lo que se requiere de un sustrato con grupos capaces de modificarse por medios químicos; esto es, la presencia de una cadena polimérica con un grupo funcional terminal, y la presencia de un grupo funcional complementario afín al grupo funcional del injerto en el esqueleto del sustrato a modificar. Este grupo funcional adicional servirá de "puente" enlazando químicamente al injerto con el sustrato. [15]

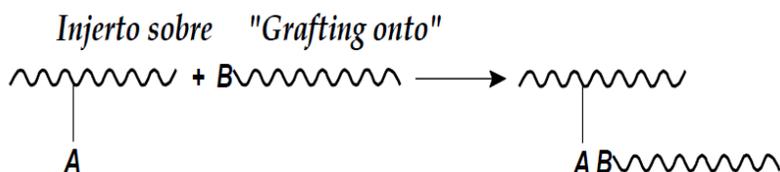


Figura 3 Esquema de la formación del Injerto sobre o "*Grafting Onto*".

En el *injerto desde*, participa un polímero con grupos funcionales a lo largo de la cadena principal que inician la polimerización del monómero; este tipo de técnica es muy útil, debido a que se puede usar con un extenso intervalo de condiciones de reacción (tanto por radicales libres como iónica o apertura de anillo).

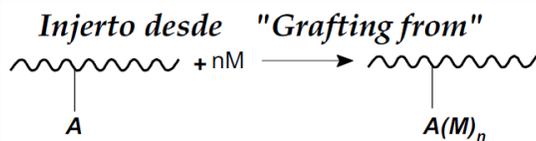


Figura 4 Esquema de la formación del Injerto desde o "Grafting From"

Finalmente, el *injerto a través de*, involucra la polimerización de un macromonómero, por lo que es necesario efectuar la síntesis de dicho macromonómero, el cual tiene como característica la presencia de cadenas poliméricas de bajo peso molecular (oligómeros), conteniendo en sus extremos especies polimerizables, específicamente extremos de tipo vinílico.

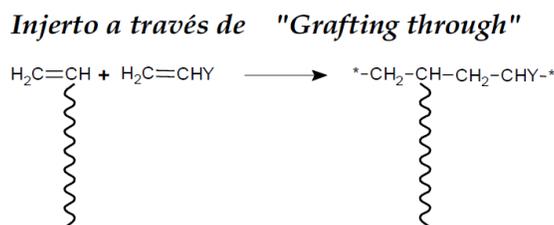


Figura 5 Esquema de la formación del Injerto a través de o "Grafting Through"

Descritas estas técnicas generales de obtención de copolímeros de injerto, es importante explicar en qué consiste la polimerización de adición por radicales libres convencionales, y la polimerización por apertura de anillo.

2.2.2 Polimerización por radicales libres convencionales

La polimerización que se lleva a cabo por radicales libres convencionales (FRP), implica la interacción con el doble enlace del monómero, el cual es capaz de disgregarse en dos fragmentos llamados radicales libres. Esta desagregación se da en forma especial, ya que cada uno de los fragmentos termina con un solo electrón desapareado.

Este nuevo electrón desapareado reacciona con otro monómero de la misma manera y la cadena va aumentando su tamaño. La reacción termina cuando la cadena reacciona con otro radical libre, o con otra cadena. Se lleva a cabo mediante tres etapas bien diferenciadas: iniciación, propagación y terminación (ver **Figura 6**). [16]

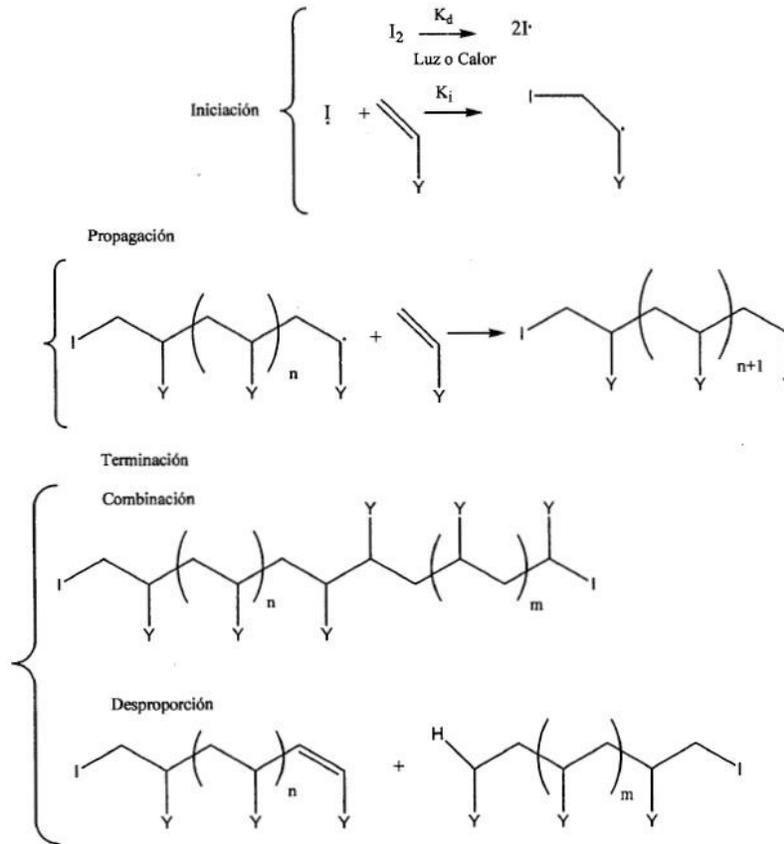


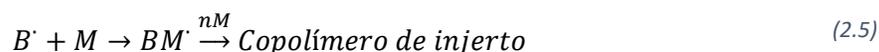
Figura 6 Mecanismo de la polimerización por radicales libres (FRP)

- Iniciación:** Esta fase involucra la creación del centro activo del radical libre y normalmente tiene lugar en dos pasos. El primero es la formación de radicales libres a partir del iniciador y el segundo es la adición de uno de estos radicales libres a una molécula de monómero.
- Propagación:** En esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de la iniciación y la cadena va creciendo.
- Terminación:** En esta etapa se termina el crecimiento de la cadena del polímero. Los dos mecanismos más comunes de la terminación implican la reacción bimolecular de las cadenas crecientes del polímero.

En la síntesis de copolímeros de injerto, el proceso de terminación vía transferencia de cadena con unidades de un polímero diferente a la cadena principal es de gran interés. Por lo tanto, el proceso de injerto con otras unidades en la cadena principal se lleva a cabo por medio de la polimerización del monómero (M) por el iniciador (I) (**Ecuaciones 2.1 y 2.2**), formándose un radical de cadena creciente (P_n , **Ec. 2.3**) [17]:



Con base en esto y extrapolando el mecanismo de transferencia de cadena, en presencia de un polímero con estructura (A-B), donde (A) es un átomo lábil (generalmente hidrógeno o halógeno), el radical en crecimiento (P_n') puede terminar por abstracción de la parte (A) del polímero (generando la especie $P_n'A$, **Ec. 2.4**) y dar lugar a la formación de un nuevo radical libre en la columna vertebral del polímero (es decir, B). Por lo tanto, la adición del monómero M a este nuevo macro radical, produce el correspondiente copolímero de injerto (**Ec. 2.5**):



Un mecanismo alternativo, que conduce al mismo tipo de marco radical como se ilustra en la (**Ec. 2.4**) es la reacción de transferencia entre el radical primario y el polímero.



Para una iniciación eficiente del injerto, es esencial que el polímero a injertar compita con éxito el radical primario (**Ec. 2.6**) o de crecimiento (**Ec. 2.4**) con el monómero, para evitar la formación del homopolímero del monómero, o la interacción con el disolvente u otras especies presentes, trayendo como consecuencia disminución de la eficiencia de la reacción química.

2.3 Precursor biopolimérico, la celulosa.

Los polisacáridos son uno de los biopolímeros y de los recursos renovables más importantes para el desarrollo de materiales verdes de base biológica que poseen una alta procesabilidad en la producción industrial. [18] El polisacárido de mayor interés en la actualidad por sus distintas y variadas aplicaciones es la celulosa.



El interés por la celulosa ha ido en aumento en cuanto a importancia económica por su variedad de usos, tales como fabricación de pulpas, papeles y cartón. A continuación, se muestra un gráfico de la importancia que tiene en México. (Figura 7).



Figura 7. PIB trimestral de la producción de pulpa, papel y cartón en México según el INEGI.

En el cuarto trimestre del 2021, las Industrias manufactureras registraron un producto interno bruto de \$4.92B MXN, evidenciando un alza de 3.77% con respecto al trimestre anterior y un alza de 11.8% respecto al mismo periodo en 2020, siendo Puebla, Estado de México y Nuevo León, los estados que presentan una mayor producción de esta materia. [22]

A raíz de la continua alza económica en la producción de estos materiales, la celulosa ha llegado a tomar un papel cada vez más prometedor en la producción de estos materiales, además que aprovechando también su estructura química, se puede utilizar dicho polisacárido para la manufactura de materiales novedosos tales como son los nanocompositos con diversas aplicaciones que pueden ser desde materiales biodegradables hasta piezas de recubrimiento.

Sus principales características incluyen la disponibilidad, biodegradabilidad, bajo costo, sostenibilidad y no toxicidad [19]. La celulosa, es un polisacárido polidisperso, lineal y sindiotáctico cuya unidad repetitiva es la anhidroglucosa [20], es el biopolímero más abundante con una producción de biomasa renovable de 1.5×10^{12} toneladas/año. [21] La celulosa es un polímero natural que tiene como estructura base los enlaces 1,4- β glucosídicos.



En la **Figura 8** se puede observar una de las principales fuentes para la obtención de la celulosa, entendiéndose que en las microfibrillas se tiene una alta concentración de este biopolímero, estos se encuentran dentro de las paredes celulares de las plantas [24].



Figura 8 Estructura química de la celulosa y su fuente principal donde se le puede encontrar.

La celulosa tiene una estructura semicristalina que puede variar dependiendo del tipo de fuente de la cual es aislada [23], puede provenir de los vegetales terrestres, de diferentes tipos de algas, en la actividad extracelular de múltiples tipos de microorganismos y en el caparazón o estructura de algunos animales marinos [25, 26]. Las cadenas poliméricas en la celulosa interactúan fuertemente por puentes de hidrógeno y forman dominios cristalinos y amorfos [27]. Debido al rico contenido de grupos $-OH$ en su superficie, la celulosa es capaz de transportar materiales funcionales orgánicos e inorgánicos como agentes antibacterianos y antioxidantes. [28]

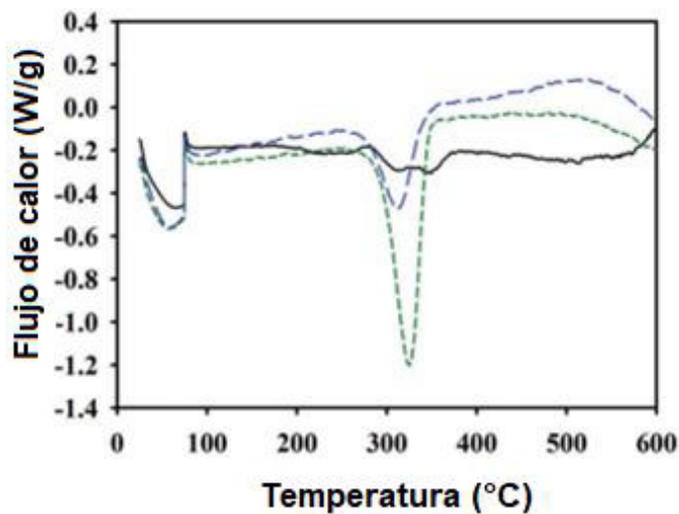
Cabe señalar que, las pulpas de madera son la principal fuente de celulosa y la mayor parte se utiliza en la producción de papel, cartón y un gran número de ésteres y éteres de celulosa los cuales se utilizan en laminados, películas ópticas, recubrimientos, adhesivos, medios de absorción y filtración, así como aditivos en materiales construcción, fármacos, cosméticos y productos comestibles. [30] Diferentes fuentes de celulosa, como el algodón, la madera, las bacterias y otros cultivos, usualmente tienen distintas composiciones químicas y propiedades físicas, por lo tanto, distintas fuentes darán distintos resultados en su aplicación para cada proceso. Entonces, la sustitución de



los grupos hidroxilos de la molécula de celulosa, se puede llegar a sintetizar un amplio rango de materiales con valor comercial.

Esto ha permitido ampliar la gama tanto de modificaciones químicas posibles como de derivados de la celulosa que han sido empleados tanto por la industria farmacéutica como por la de alimentos o la textil. [28] En años recientes, polímeros derivados de la celulosa han adquirido un renovado interés debido a su potencial de biodegradación. [29]

La compleja estructura de la celulosa unida entre sí por puentes de hidrógeno le confiere propiedades de resistencia considerables, es por eso por lo que es bastante estable frente a temperaturas inferiores a 300 °C tal y como se demuestra en el siguiente termograma [31] (**Figura 9**), donde se puede demostrar que la celulosa siendo comercial o extraída de alguna fuente natural presenta una estabilidad similar.



Black: GCN, Green: MCCA, Blue: MCGN

Figura 9 Termograma DSC de 3 muestras de α -Celulosa. Negro: Cáscara de cacahuete (GCN), azul: microcristalito a partir de la cáscara de cacahuete (MCGN), verde: Microcristalito comercial (MCCA) [29].

Tal y como se ha mencionado, la celulosa es el biopolímero más abundante en la Tierra y se ha utilizado durante mucho tiempo para la obtención del papel convencional. La celulosa tiene propiedades mecánicas atractivas, con un módulo elástico específico [~ 100 GPa/(g/cm³)] y una resistencia a la tracción específica [~ 4 GPa/(g/cm³)] más alta que la mayoría de los metales, composites y de muchos materiales cerámicos, lo que la convierte en un bloque de construcción



prometedor para materiales funcionales y estructurales. [32] Como ejemplo a citar, una fibra de madera nativa de 20 a ~50 μm de espesor, comprende miles de fibras de celulosa nanofibrilada (CNF) (5–50 nm de diámetro), cada una de las cuales se puede desintegrar en fibrillas elementales más finas que consisten en cadenas moleculares de celulosa; esto lo podemos observar y a manera de resumen, las propiedades mecánicas de papeles hechos de nanofibrilos de celulosa de distintos diámetros se muestran en la **Tabla 1** y **Figura 10**. [33] Donde es apreciable que, a menor diámetro de fibra, la celulosa se vuelve más resistente, esto es debido a las propiedades de los nanomateriales, a dimensiones menores, sus propiedades son intensificadas.

Tabla 1 Información de resistencia a la tensión de diferentes nanofibras de celulosa a distintos diámetros [33]

Diámetro promedio de la fibra (nm)	Fuerza de tensión (Mpa)	Tenacidad (MJ/m^3)	Esfuerzo de fractura (%)	Densidad (g/cm^3)	Fuerza específica ($\text{Mpa}/\text{g}/\text{cm}^3$)
11	275.2 ± 25	16.9 ± 1	8.5 ± 0.5	1.2	229.2 ± 21
20	235 ± 21	7.26 ± 2.6	5.2 ± 1.2	1.2	N/D
28	208.3 ± 17	4.3 ± 0.2	2.9 ± 0.1	1.2	173.6 ± 14
2700	6.7 ± 0.7	0.13 ± 0.1	2.4 ± 0.1	0.8	8.3 ± 0.9

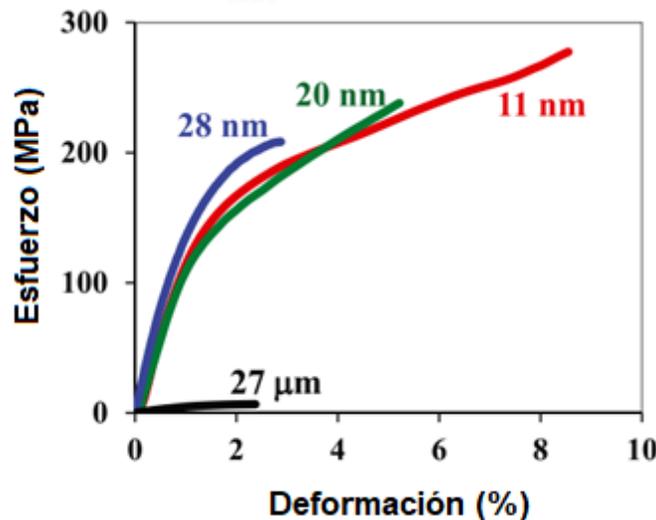


Figura 10 Curvas de resistencia mecánica de nanopapeles de celulosa a base de nanofibras de distintos diámetros [33]



Con la evolución de los materiales compuestos en diversos sectores, se ha empleado la celulosa y sus derivados en sectores desde el transporte, elementos de construcción o hasta empaques, gracias a su incorporación en matrices poliméricas tanto de tipo termoplástico como termorrígido. [29] En este punto las variaciones de los reforzantes a base de celulosa incluyen un amplio espectro de formulaciones que pueden ir desde fibras vegetales de menor nivel de comercialización en el mundo como el fique, hasta las más tradicionales en el mercado como el lino o el algodón. [30]

2.3.1 Fabricación de composites poliméricos a partir de celulosa

Sumado a lo antes comentado respecto a la posibilidad de generar composites con fibras celulósicas, las nanoestructuras de celulosa también pueden ser empleadas para el desarrollo de nanocomposites, en particular a partir de matrices poliméricas, y dentro de las alternativas para los diferentes procesos de fabricación se incluyen [34]:

Mezclado en vía húmeda con el polímero disuelto en un solvente compatible con la celulosa con posterior realización del composite mediante *solvent casting* y aplicación de procesos de compresión para fijación de la forma.

Impregnación de polímero disuelto a las nanoestructuras dispuestas en no tejidos con posterior Secado o compresión en caliente.

Sistemas por capas y compresión en caliente.

Procesos de impregnación de polímeros u otras sustancias mediante *dip-coating* o *layer by layer*.

Disolución parcial de la celulosa para conformar una matriz y posterior conformación vía compresión obteniendo así un composite ciento por ciento a base de celulosa.

Modificaciones *in-situ* durante los procesos de fermentación que conducen a la formación de la celulosa bacteriana.

Modificaciones *ex-situ* de nanoestructuras con posteriores fijaciones con calor.

Polimerización en presencia de nanoestructuras de celulosa.

Formación de otras nanoestructuras en presencia de celulosa.

2.3.2 Estudios de la nanocelulosa

El campo de la investigación de la celulosa ha ido en constante aumento y aunque es el material más abundante que existe, pero no el más aprovechado, distintas ramas de la ciencia han dedicado



esfuerzos en investigar las propiedades y potenciales usos de ésta. [35] Por ejemplo, se puede observar en la **Figura 11** el número de artículos de investigación con la celulosa como tema central en los últimos años, teniendo una clara tendencia creciente para los próximos años venideros.

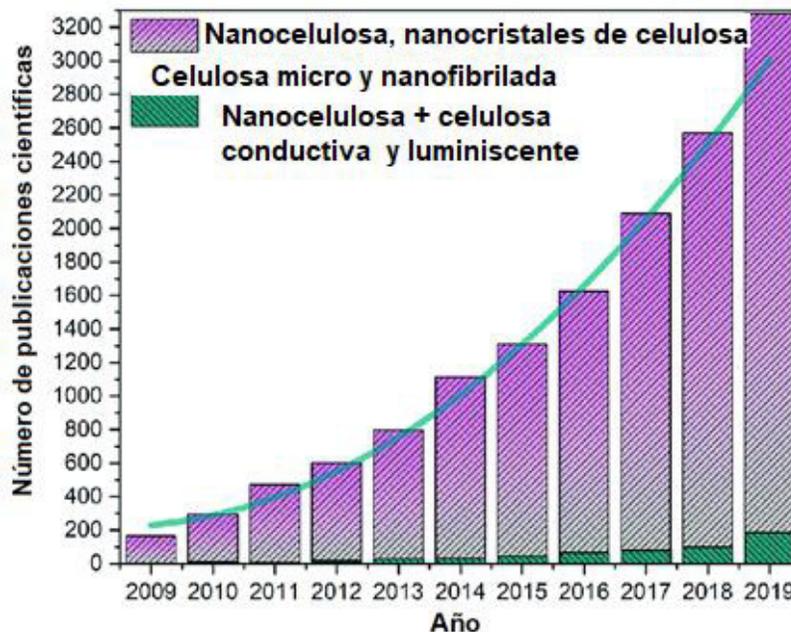


Figura 11. Cantidad de publicaciones referentes al campo de la nanocelulosa por año [33]

El desarrollo de nuevos materiales ecológicos, flexibles, resistentes y entre otras propiedades ha ido incrementando año y con ello, los materiales a base de celulosa también. Es por esto por lo que las investigaciones relacionadas a este tema se han vuelto un principio clave para la sustentabilidad ecológica.

2.3.3 Estudios de nanocompositos de celulosa

Todo lo anterior presenta un panorama del interés que se tiene actualmente por el desarrollo de compositos poliméricos con características biodegradables enfocados hacia el cuidado del medio ambiente. Por lo tanto, se puede analizar en la **Tabla 2**, algunos de los trabajos reportados de matrices de celulosa con distintos refuerzos que trata de ilustrar la diversidad de aplicaciones que se pueden lograr la interacción de la celulosa con nanopartículas como refuerzo.



Tabla 2. Trabajos de matrices de celulosa con distintos refuerzos.

Autores	Material compuesto (Matriz/Refuerzo)	Propiedades reportadas
Xu, M., Huang, Q., Wang, X. & Sun, R. (2015) [36]	Composito celulosa/óxido de grafeno	Incremento de propiedades mecánicas y posibles aplicaciones en biomedicina, medio ambiente y materiales energéticos.
Mohan, D., Zee, Khai, T., Shaiful Sajab, M. & Kaco, H. (2021) [37]	Composito celulosa/grafeno	Incremento en propiedades mecánicas, aumento de hidrofobicidad de celulosa y aplicaciones en impresiones 4D
Hanid, N. A., Wahit, M. U., Guo, Q., Mahmoodian, S. & Soheilmoghaddam, M. (2014) [38]	Composito celulosa/nanotubos de halloycita	Incremento en propiedades mecánicas y térmicas de la matriz, excelente dispersión del refuerzo.
Ahmadzadeth, S., Nasirpour, A., Keramat, J., Hamdami, N., Behzad, T. & Desobry, S. (2015) [39]	Composito de espuma de celulosa/NP de montmorillonita modificada superficialmente	Mejora de propiedades mecánicas, principal incremento en propiedades térmicas y de barrera con aplicaciones en aislantes térmicos.
Soheilmoghaddam, M., Wahit, M. U., Yussuf, A. A., Al-Saleh, M. A. & Whye, W. T. (2014) [40]	Películas de composito de celulosa/NP de sepiolita	Incremento sustancial en propiedades mecánicas debido a puentes de H adicionales, permeabilidad reducida. Aplicaciones en membranas, biomedicina e industria de empaque de alimentos.
Indira Devi, M. P., Nallamuthu, N., Rajini, N., Varada Rajulu, A., Hari Ram, N. & Siengchin, S. (2018) [41]	Composito híbrido de celulosa/NP de plata	Incremento de propiedades tensiles en la matriz, así como propiedades antibacteriales contra bacterias gram positivas/negativas



Yadav, M. (2018) [42]	Composito de celulosa/NP de óxido de hierro	de Mejoras en propiedades térmicas y mecánicas. Aplicaciones en empackado de alimentos.
-----------------------	---------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------

2.4 El injerto polimérico, el metacrilato de glicidilo (GMA) y estudios relacionados

El metacrilato de glicidilo (GMA) es un éster del ácido metacrílico y del glicidol, el grupo epóxido es susceptible a una reacción de apertura de anillo. Los soportes de polímero basados en GMA se utilizan principalmente como excelentes adhesivos termoestables, que han ganado popularidad a lo largo de los años debido a su rendimiento superior en muchas aplicaciones como la unión de fármacos y biomoléculas. [43]

El GMA es un monómero de particular interés debido a su doble funcionalidad, resultante de la presencia de dos grupos polimerizables, su doble enlace vinílico y su grupo epoxy colgante en la misma molécula (ver **Figura 12**). Tales grupos pueden reaccionar con una amplia variedad de iniciadores para producir el polímero deseado. Está bien documentado que el GMA sufre polimerización por radicales libres en su doble enlace vinílico, mientras que la función de su grupo epoxy no se ve afectada. [44]

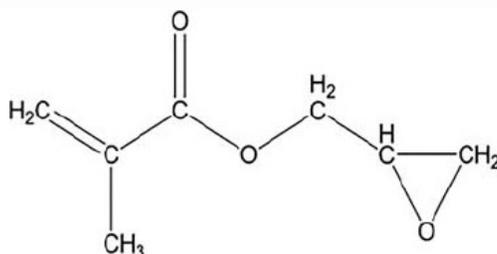


Figura 12 Estructura molecular del metacrilato de glicidilo (GMA)

Las resinas a base de polimetacrilato de glicidilo (PGMA) ha recibido mucha atención y se han aplicado con éxito en la adsorción de metales pesados, metales nobles y colorantes en aguas residuales. Como las resinas a base de PGMA tienen resistencia ácida y alcalina, buena resistencia mecánica, alta resistencia a la tracción y resistencia al desgaste, han estado en el ojo de las investigaciones más recientes de copolímeros. Las características más destacadas del PGMA es que



contiene grupos epoxi altamente reactivos, tiene una estructura porosa y se funcionaliza fácilmente con otras moléculas mediante una simple reacción química que involucra la apertura de dicho anillo, generando una apertura para que el carbono aledaño al anillo polimerice. [45]

Los polímeros de este acrilato tienen aplicaciones en medicamentos farmacológicos como soportes de polímeros que son fácilmente degradables, como en la unión de medicamentos, en polímeros naturales y en sintéticos existentes. [46]

Se ha reportado que la celulosa ha sido modificada con una amplia gama de polímeros, incluyendo poliestireno (PS), poliácido de metilo (PMA), polimetacrilato de metilo (PMMA), poliácido acrílico (PAA), polióxido de etileno (PEO), poli(oligoetilenglicol metacrilato) (POEGMA), poliácido metacrílico (PMAA), poli(N,N-dimetilaminoetil metacrilato) (PDMAEMA) y otros [47], pero no existe algún trabajo que trate únicamente con PGMA y celulosa, más específicamente, con tratamiento de nanopartículas, siendo esto una contribución al conocimiento por parte de esta propuesta de investigación.

Cabe señalar que, en la modificación de derivados de celulosa con polímeros sintéticos, la gran mayoría de los polímeros han sido vía *"grafting from"*, y también se ha llevado, aunque en menor proporción, el injertado en la columna vertebral de la celulosa, el cual sería un tipo *"grafting onto"*. En este caso, el primer tipo de injerto permite altas densidades de injerto, pero el control sobre la polimerización y el análisis de los polímeros injertados suele ser complicado.

2.5 El refuerzo, NP's de óxido de zinc (ZnO).

El óxido de zinc se encuentra de manera natural en la corteza terrestre, y existe en dos formas cristalinas principales: wurzita, zinc-blenda y sal de roca. Ver **Figura 13 y 14**.

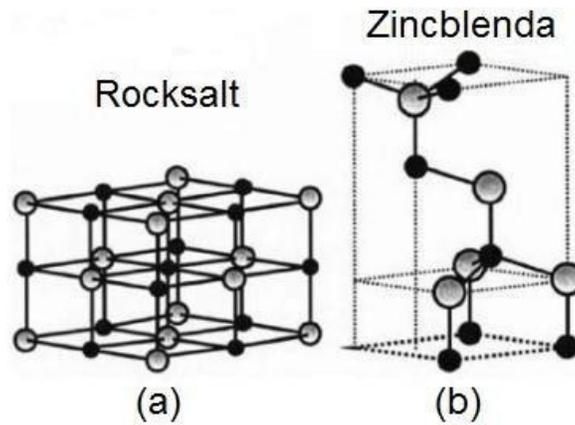


Figura 13 Estructuras de a) Sal de roca y b) Zinc-blenda del ZnO

La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, convirtiéndolo en uno de los compuestos más iónicos de dicha familia. [48] Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal o wurtzita. [49]

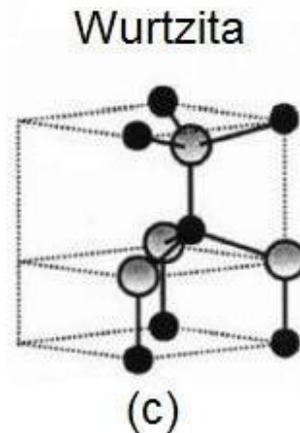


Figura 14 Estructura tipo Wurtzita del ZnO

Es un polvo blanco poco soluble en agua, etanol y soluble en ácidos. En estado cristalino es termocrómico, es decir, cambia de color de blanco a amarillo cuando es expuesto al calor y volviendo a ser blanco cuando se enfría. Tiene propiedades físicas y químicas muy características, tales como, una alta estabilidad química, amplio intervalo de absorción de radiación y alta fotoestabilidad [50], por lo que es un material multifuncional. [51] Es un semiconductor tipo n con una estructura electrónica que es caracterizada por una serie de bandas de orbitales separadas por una banda de energía (band gap) para la cual no hay orbitales moleculares. Tiene energía de banda prohibida de 3.22 eV, 0.1 menor que para la fase zinc-blenda (3.37 eV.) [52]



Tiene excelentes propiedades ópticas y eléctricas [53] Presenta una buena absorción de la radiación UV. [54] Además, es muy bien conocido que las partículas de óxido de zinc presentan excelente actividad antibacterial. ¿Las nanopartículas de ZnO actúan como agentes antimicrobianos a través de diversos mecanismos, siendo el más importante la generación de especies reactivas de oxígeno al interior de la célula.

Se ha propuesto que las NPs de ZnO pueden actuar para generar la muerte celular, o bien, como fuente de iones de Zn^{2+} , cuyo exceso genera una alteración del metabolismo celular. Algunas especies reportadas como susceptibles a las nps de ZnO son; *S. aureus*, *S. epidermidis*, *Streptococcus pyogenes*, *Enterococcus faecalis* [55] *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Klebsiella pneumoniae*. [56]

Estas bacterias son de interés clínico, ya que pueden generar infecciones intra-hospitalarias ocasionando cuadros infecciosos graves y algunas cepas se encuentran en el agua o comida, por lo que las NPs de ZnO pueden tener una posible aplicación en diversas industrias. [57]

2.6 Técnicas para deposición y síntesis de nanopartículas

Existen varias técnicas para síntesis y deposición de nanopartículas sobre matrices, a continuación, se ilustran algunas de las más comunes o que pueden ser usadas como una primera aproximación.

2.6.1 SPIN COATING

La técnica de Spin-coating (**Figura 15**) es un método para aplicar una película uniforme sobre una superficie sólida mediante el uso de fuerza centrífuga y requiere una interfaz líquido-vapor. En un procedimiento típico, un líquido se coloca en el centro de una superficie circular y se gira rápidamente para producir películas uniformes de 1 a 10 mm de espesor. La fuerza centrífuga de la rotación hace que el líquido se extienda en una película y cubra la superficie. [58] Posteriormente, se aplica una etapa de secado para la evaporación del exceso de solvente. [59]

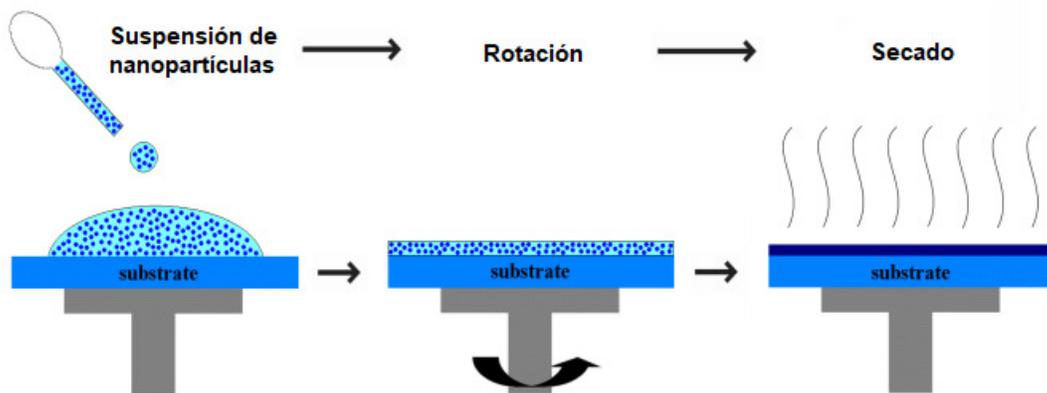


Figura 15 Principio básico de la técnica spin coating [60].

2.6.2 SOL-GEL

El proceso Sol-gel es una técnica química húmeda que se utiliza principalmente en el campo de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Se puede definir como la conversión de una solución precursora en un sólido inorgánico a través de reacciones de polimerización inducidas por el agua. La hidrólisis forma un sol que es básicamente una dispersión de partículas coloidales en un líquido, y la condensación conduce a la formación de un gel. [61] En comparación con los métodos discutidos anteriormente, el proceso sol-gel es muy prometedor para la síntesis y preparación de nanomateriales híbridos inorgánicos y orgánico-inorgánicos porque permite el uso de bajas temperaturas de procesamiento ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y homogeneidad de composición a nivel molecular. Tamaño y forma de partícula y son fáciles de controlar utilizando el método sol-gel. [62]

Algunas de las formas más comunes se ilustran en la **Figura 16**.

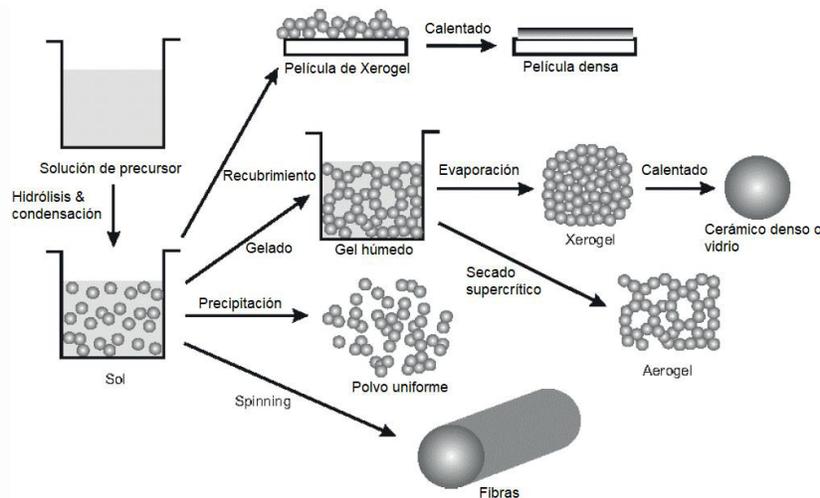


Figura 16 Diferentes procesos Sol-gel para forma de nanopartículas [62].

2.6.3 Métodos sonoquímico y sonoelectroquímico

El ultrasonido potente inicia variaciones químicas a través del fenómeno de cavitación que implica la creación, expansión y colapso implosivo de burbujas en el fluido. El colapso de las burbujas ocurre ininterrumpidamente en millones de sitios diferentes en los medios líquidos, lo que lleva a la producción de configuraciones supercríticas como alta presión (~ 1000 atm) y alta temperatura (5000 K). Este proceso de cavitación implica la transformación de la energía superficial en energía química. [63]

El fenómeno de cavitación acústica se produce debido a la propagación de ondas ultrasónicas en el medio líquido, aumentando su presión y temperatura, como se muestra en la **Figura 17**. Los núcleos gaseosos en el líquido inician las burbujas de cavitación, que posteriormente se agrandan y expanden hasta una consecuente ruptura, generando ondas de choque, microturbulencias y microchorros. Las fuerzas físicas como la vibración, el aumento de la temperatura experimental y la agitación se generan por cavitación acústica. Además, los radicales reactivos se pueden formar a partir de burbujas de cavitación. [64]

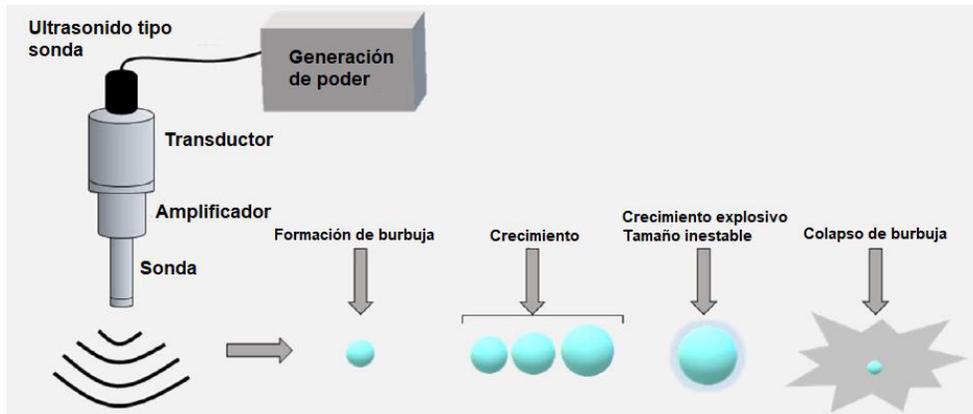


Figura 17 Esquema de la implosión de burbujas bajo condiciones ultrasónicas [64].

Las ventajas incluyen una dispersión más estable, una mayor conductividad térmica, una menor viscosidad y disminución de la presión, y una menor erosión, que son alcanzables si la nanosuspensión muestra una posición muy altamente estable. Se reconoce que la escasa estabilidad de las dispersiones deteriora las propiedades termofísicas de los fluidos nanocoloidales resultantes. Por lo tanto, la dispersión de NP en un fluido base es la fase más crítica del estudio experimental de sus propiedades fisicoquímicas. [65]

La sonda de ultrasonido se utiliza como un electrodo de trabajo vibratorio, en una configuración de celda de tres electrodos. La celda está compuesta por un electrodo de referencia y un contraelectrodo que se coloca cerca del electrodo de trabajo vibratorio, como se ilustra en la **Figura 18** En la producción de nanopartículas metálicas, solo el área circular plana de la sonda está expuesta al baño electrolítico. Esta área actúa como un cátodo y fuente ultrasónica. La reducción de iones metálicos se produce en el cátodo y después de la explosión generada por ultrasonido; se eliminan las nanopartículas metálicas; la superficie se limpia y luego la doble capa se repone con iones metálicos. [66]

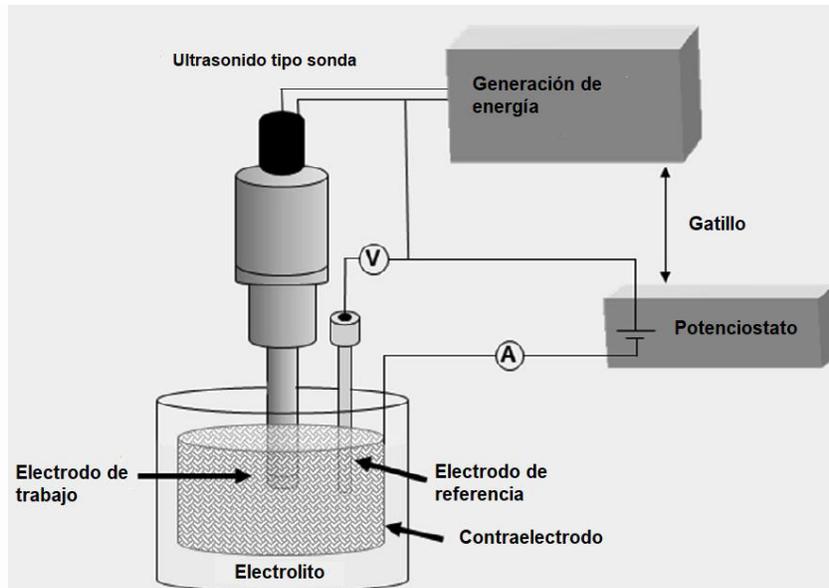


Figura 18 Configuración esquemática de un proceso sonoelectroquímico [66].

En este trabajo, se realizará una aproximación a la síntesis de nanopartículas de ZnO por el método sol-gel siendo que es el método más utilizado en la ciencia de los materiales además de su practicidad y facilidad de manipulación y control de las muestras.



Capítulo 3. Enfoque de la tesis

3.1 Justificación

Mediante el uso de la celulosa, el biopolímero más abundante en la Tierra y su creciente interés, se espera generar una matriz polimérica resistente, biocompatible y biodegradable que pueda tener distintas aplicaciones. Se tiene la idea errónea de que los materiales poliméricos están relacionados con la contaminación por lo que, con este trabajo, se espera generar un enfoque ambiental al uso de estas macromoléculas. La funcionalización con PGMA y posterior refuerzo con NP de ZnO se realiza con el fin de mejorar las deficientes características mecánicas de la celulosa, conferirle propiedades antibacteriales y desarrollar nuevas aplicaciones, así como futuro análisis del impacto económico de estos materiales de celulosa respecto a sus contrapartes convencionales en campos de materiales e incluso en medicina.

3.2 Hipótesis

La síntesis de una matriz copolimérica de celulosa funcionalizada con PGMA, resultará en una mejora considerable en sus propiedades físicas y/o químicas que tendrían por separado estos dos polímeros. Dependiendo del tipo de injerto que se tenga al sintetizar el copolímero, se tendrán distintas características y la incorporación de un refuerzo de NP de ZnO mejorará su actividad mecánica dándole un amplio campo de aplicación futuro.

3.3 Objetivo

Sintetizar una matriz copolimérica de celulosa funcionalizada con PGMA que posteriormente será reforzada con nanopartículas inorgánicas de ZnO para analizar sus distintas propiedades de acuerdo con el tipo de injerto que se realice, así como comportamientos antes y después de la adición de nanopartículas.

3.4 Objetivos particulares

1. Sintetizar un copolímero de injerto de celulosa-g-GMA (*grafting onto*) mediante la injercción por sustitución del alcohol primario de la celulosa.
2. Sintetizar un copolímero de injerto de celulosa-g-GMA (*grafting from*) mediante apertura del anillo glucosídico de esta.

3. Comparar las propiedades mecánicas resultantes de ambas matrices.
4. Analizar de hidrofobicidad de las películas.
5. Caracterizar los materiales poliméricos obtenidos en los puntos número 1 y 2 por FT-IR, RMN de sólidos, TGA.
6. Sintetizar de NP de ZnO mediante la técnica de sol-gel.
7. Caracterizar las NP sintetizadas por DRX, FT-IR, UV-Vis.
8. Obtener los nanocompositos poliméricos correspondientes con las matrices sintetizadas en los puntos 1 y 2.
9. Realizar pruebas mecánicas del compuesto obtenido para cada matriz.

Capítulo 4. Metodología experimental

A continuación, en las **Figuras 19 y 20**, se muestran esquemas de lo que se plantea realizar en este trabajo.

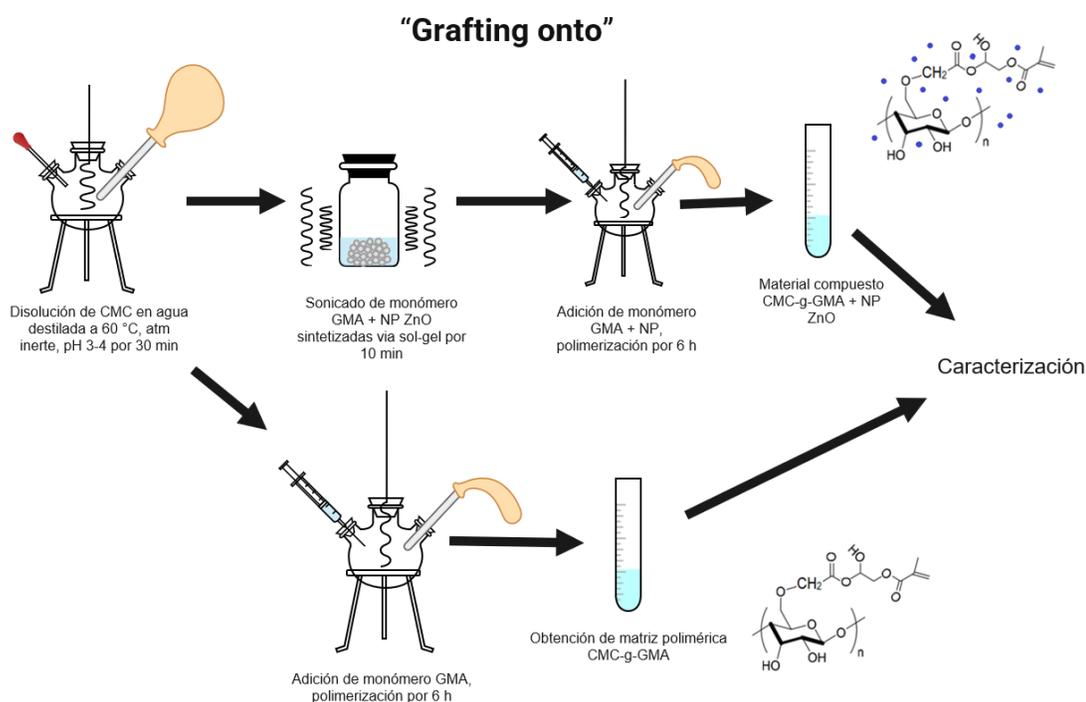


Figura 19. Metodología de injerto por medio de apertura de anillo epoxy de PGMA.

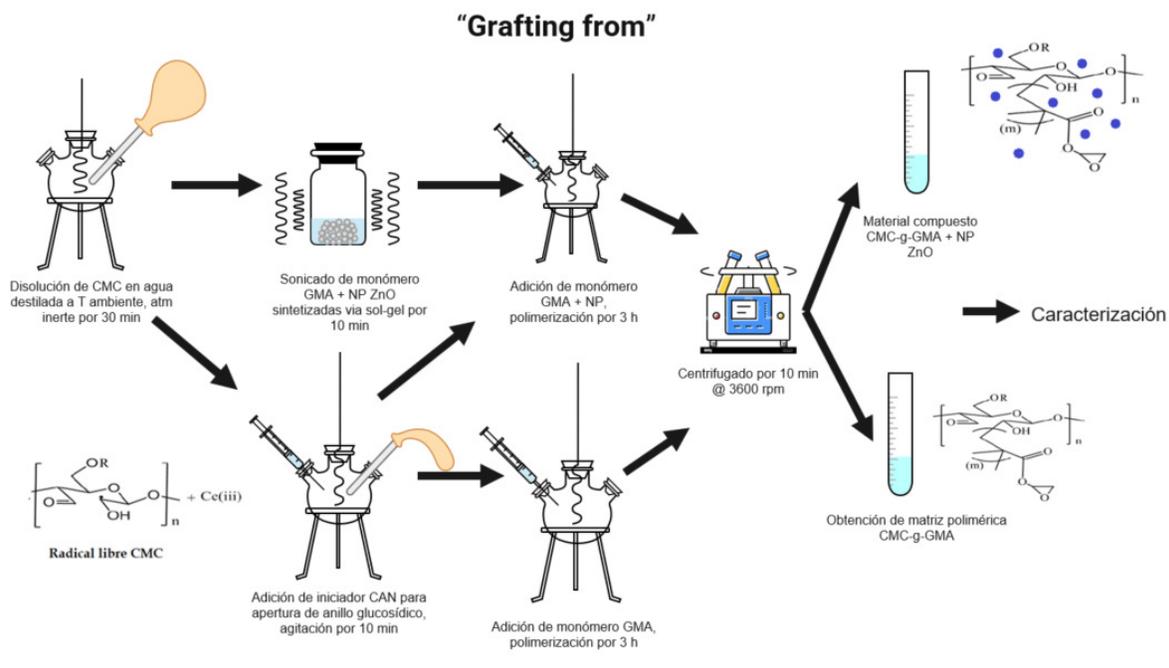


Figura 20. Metodología de injerto por medio de apertura de anillo glucosídico y FRP de la celulosa

Para la síntesis de la matriz copolimérica, se siguieron las metodologías reportadas en [67,68]. Se utilizó carboximetil celulosa de sodio (CMC-Na) para la síntesis de ambas matrices dado a su alta actividad nucleofílica la cual fomentó la reacción de apertura del anillo epoxi que presenta el PGMA y facilitó la formación del complejo metálico para la posterior apertura del anillo glucosídico y polimerización por radicales libres.

La caracterización que se llevó a cabo con el biopolímero utilizado fueron las siguientes a enlistar:

Determinación del peso molecular

La CMC-Na se disolvió en una solución acuosa de NaOH de 0.8 M. A partir de la viscosidad intrínseca, el peso molecular de Na-CMC se determinará utilizando viscosímetro de Ostwald a 35 °C y se calcula mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada como,

$$[\eta] = KM^a \quad (4.1)$$

donde, $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M es el peso molecular de la CMC-Na, K es la constante y "a" es el factor de forma del polímero.



Determinación del grado de sustitución

Se agregó un gramo de CMC seco a 100 mL de agua destilada y 12.50 ml de 1N NaOH. Después de disolver la mezcla, se tituló con HCl 1N. El grado de sustitución (DS) de CMC se determinó siguiendo la ecuación siguiente:

$$DS = \frac{0.162A}{(1 - 0.058A)} \quad (4.2)$$

donde, A es el miliequivalente de hidróxido de sodio requerido por gramo de muestra.

El valor de A se puede conocer mediante la siguiente relación:

$$A = \frac{(BxC) - (DxE)}{F} \quad (4.3)$$

Donde B es el volumen de NaOH requerido en mL, C es la concentración del NaOH en normalidad, D es el volumen de HCl usado en mL, E es la concentración de HCl en normalidad y F es la masa de CMC.

4.1 Procesos de polimerización a utilizar

4.1.1 Polimerización por apertura de anillo de celulosa (radicales libres) tipo "GRAFTING FROM"

Para esta polimerización, se empleó una sal iniciadora de cerio (IV) conocida comercialmente como nitrato de amonio cérico (CAN).

El CAN es capaz de producir radicales libres en la columna vertebral de celulosa a temperatura ambiente. Los iones de cerio (IV) son reactivos versátiles para la oxidación de numerosos grupos funcionales en la síntesis orgánica, así como en la química de metales de transición.



Los iones céricos, como sistema redox para iniciar la polimerización por radicales libres, son reactivos tanto por sí mismos como en asociación con sustratos orgánicos que funcionan como agentes reductores.

Método de injerto por apertura de anillo

Se disolvieron 2 g de CMC con agitación a 600 rpm en un agitador mecánico en 200 mL de agua destilada a una temperatura de 60°C en un matraz de fondo redondo de 500 mL y 2 cuellos.



Figura 21. Agitador mecánico equipado para la dilución de la CMC

Se aplicó atmósfera de nitrógeno por burbujeo a temperatura ambiente. Después de 30 min, se agregaron 0.68 g de CAN disueltos en 2 ml de agua destilada seguido (después de aproximadamente 10 min) de la adición de monómero de GMA en el rango de 1 a 4 g ambos por medio de una jeringa para no alterar la atmósfera inerte formada.

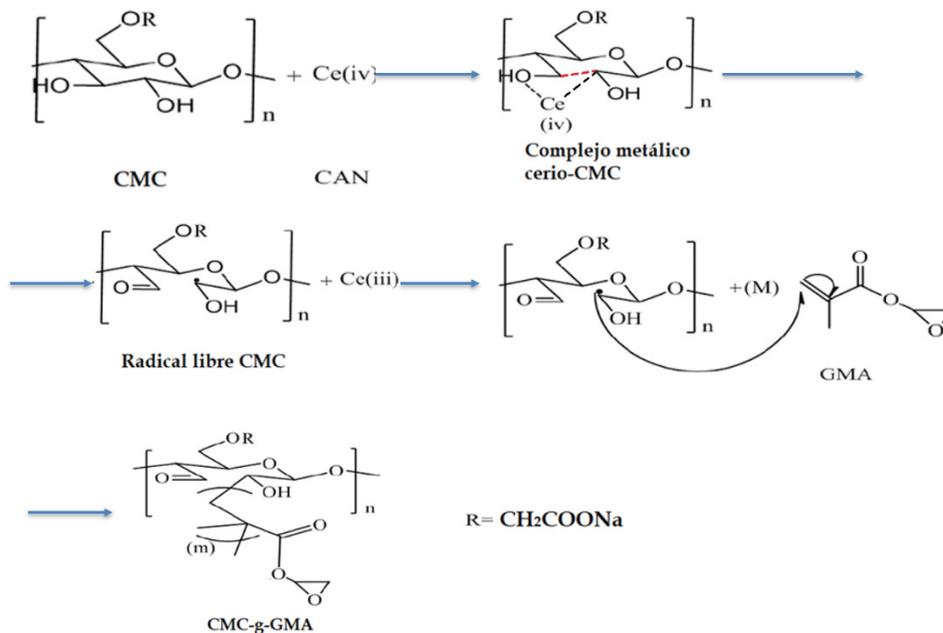
La copolimerización del injerto se realizó a temperatura ambiente durante 3 h. El producto resultante (pH 4) se centrifugó durante 10 min utilizando una centrifuga de laboratorio con velocidad 3000 rpm marca Hamilton Bell.



Figura 22. Obtención del copolímero de injerto y posterior separación por centrifugación.

El mecanismo propuesto para esta reacción se describe a continuación:

El mecanismo [68] consta de un ataque sobre el anillo glucosídico de la celulosa mediante coordinación con iniciador a base de sales de cerio (IV) para su posterior apertura e injerto del GMA de tipo "grafting from"



Esquema 1 Mecanismo propuesto para la injercción de GMA mediante apertura de anillo de celulosa tipo Grafting from

El producto de copolímero de injerto amarillento se lavó con acetona, se centrifugó y se secó al aire. El homopolímero de metacrilato de glicidilo (GMA) se eliminó mediante extracción Soxhlet con tetrahidrofurano (THF) durante 2 h.



Figura 23. Formación de la película del copolímero para posterior secado y extracción Soxhlet.

4.1.2 Polimerización por sustitución "GRAFTING ONTO"

La polimerización de injerto se llevó a cabo mediante la disolución de 41.35 mg o 0.29 eq. Molar respecto a la CMC de GMA en agua destilada en un matraz redondo. Posteriormente se añadió ácido acético por goteo hasta obtener un pH de 3.5 y se dejó agitar 30 min a temperatura ambiente.

Se añadió 1 g de CMC a la mezcla y se dejó reaccionar por 6 horas en atmósfera de nitrógeno a 60°C. El producto resultante se lavó con metanol frío varias veces y se dejó secar 24 horas a temperatura ambiente.

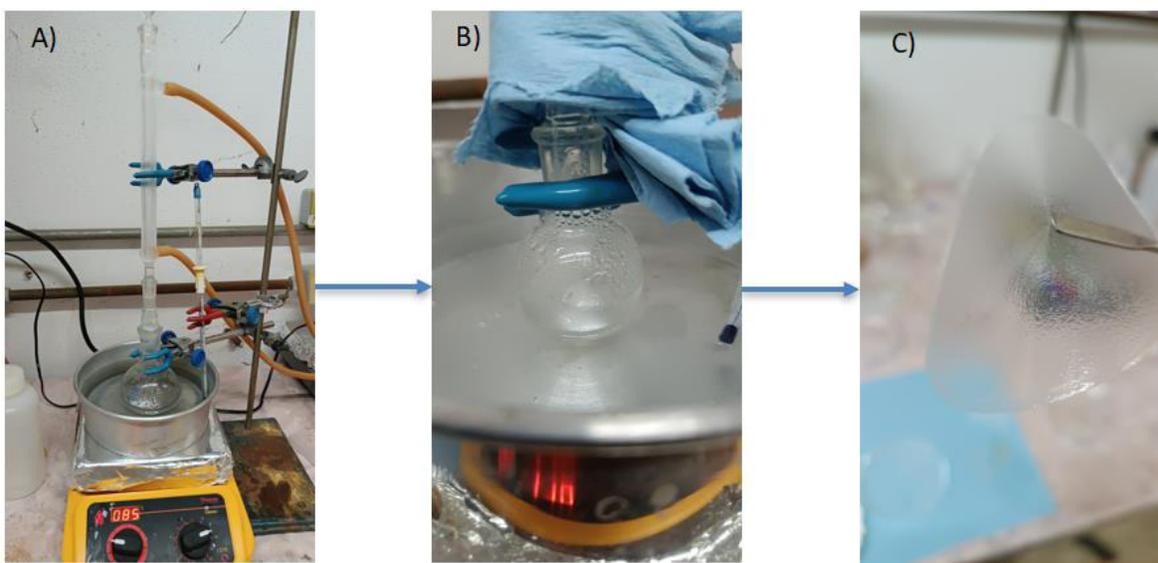
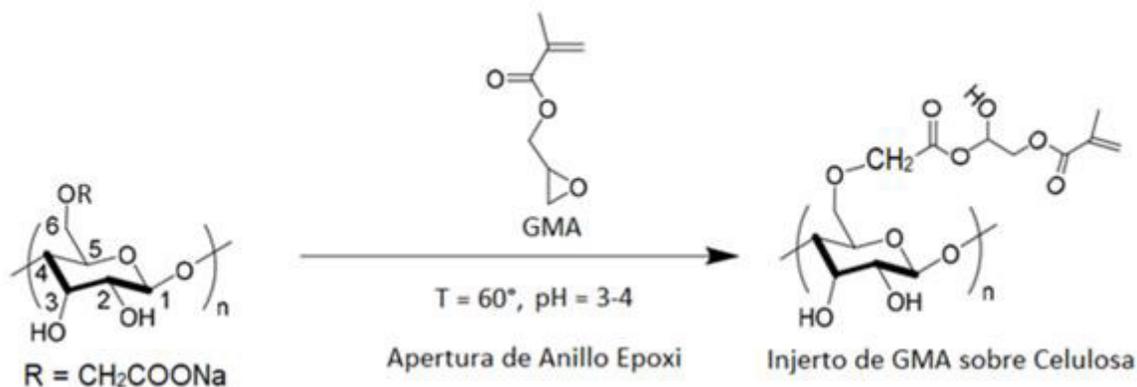


Figura 24. Esquema de la metodología de reacción por apertura anillo epoxy donde A) Dilución de GMA, B) Reacción en atmósfera inerte y C) Obtención de la película



El mecanismo de reacción propuesto [69] para el injerto es el siguiente, siendo este un mecanismo de injerto en la matriz polimérica de tipo "grafting onto"



Esquema 2 Mecanismo propuesto para la injercción de GMA en Celulosa del tipo Grafting onto.

Absorción de agua

La matriz polimérica, así como el composito se pesaron y se sumergieron en agua destilada durante 15 h a temperatura ambiente. Las películas se limpiaron con papel de seda y se volvieron a pesar. La absorción de agua se determinó utilizando la ecuación a continuación:

$$\text{Absorción de agua, \%} = \left[\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

donde, W_0 es el peso antes de la inmersión y W_1 es el peso después de la inmersión.

Contenido del gel

El contenido de gel de las películas de CMC funcionalizadas se determinó mediante extracción de Soxhlet utilizando THF caliente como disolvente.

Se pesaron las películas y se realizó la extracción con 250 mL de THF durante 2 h. Después de eso, las muestras se extrajeron seguidas de secado a temperatura ambiente y se volvieron a pesar hasta que se acercaron a un peso constante. El contenido de gel de las películas CMC injertadas y no injertadas se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:



$$\text{Contenido de gel, \%} = \left(\frac{W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

donde, W_0 es el peso antes de la extracción y W_1 es el peso después de la extracción.

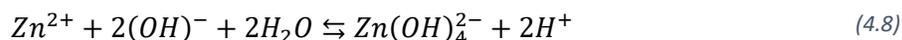
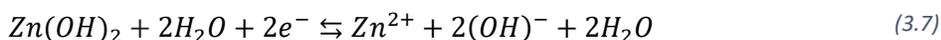
Síntesis de NP de ZnO por método sol-gel.

Se preparó una solución al 0.8% de acetato de zinc dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)_2$ en 400 mL de metanol (CH_3CH_2OH) y una solución al 0.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) en 50 mL de metanol. La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética a 600 rpm hasta lograr un pH de 9 de la solución final. La solución se colocó en un baño de aceite a 60 °C por una hora en agitación.

Una vez transcurrido el tiempo, el matraz de reacción se sometió a un baño frío para detener el crecimiento de las nanopartículas obtenidas.

Las nanopartículas se separaron por centrifugación durante 10 minutos a 6000 rpm en tubos falcón de 50 mL. Al terminar el centrifugado se desechó el etanol y las nanopartículas recuperadas de óxido de zinc se colocaron en un crisol. Finalmente, se dejaron secar por 12 h a 60 °C en un horno de convección.

El mecanismo de reacción de precursores fue de la siguiente manera:





Capítulo 5. Caracterizaciones para emplear durante el trabajo

5.1 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro de polvo de rayos X, marca SIEMENS modelo D-500 con tubo de cobre. La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el análisis de la estructura. El fundamento de la técnica de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como sintéticos y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

En la difracción de rayos X en polvo los rayos provienen de un tubo convencional sellado con anticátodo de cobre. El haz es colimado por un juego de rendijas antes y después de incidir la muestra. Entonces, el haz diverge desde el tubo de rayos X y es difractado en la muestra formando un haz convergente que es interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es archivado en un fichero intensidad (cuentas por segundos) en función del ángulo 2θ (grados). La información de esta técnica aporta información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, se interpreta a partir de la ecuación Bragg. [70]

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, en la **Figura 25** se observa una representación esquemática de la ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo que forman el haz incidente y los planos del cristal, n es un número entero y λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X. Por ello, el diagrama de difracción (difractograma) de una sustancia es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que la componen y la señal de difracción la “huella de identidad” de su estructura.

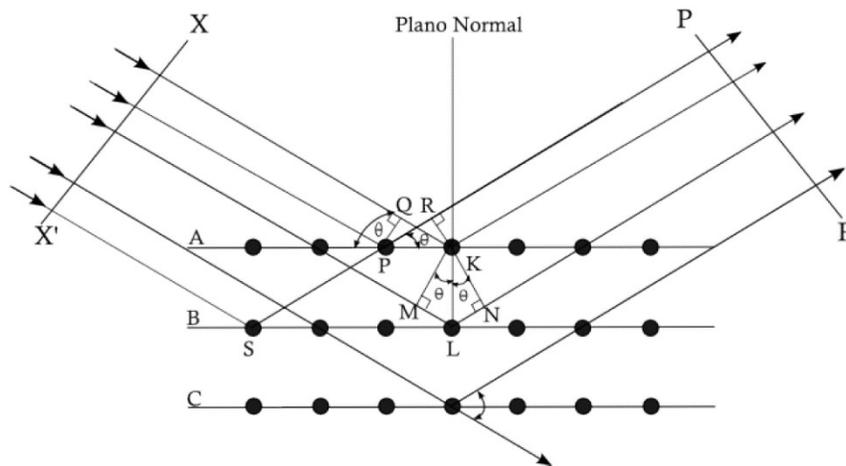


Figura 25. Esquema representativo de la Ley de Bragg

Cada sólido se organiza en una forma diferente en el espacio, ya que la distancia entre los diferentes planos que definen la red cristalina determina el valor del ángulo de Bragg. Este ángulo se considera la “huella identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos X. El tamaño de cristalita se puede determinar a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.2)$$

Donde D : Es el tamaño de cristalito [nm]

K : Constante de Scherrer = 0.94 para cristalitos esféricos con simetría cúbica

λ : Longitud de onda de RX $CuK_{\alpha} = 1.5406\text{\AA}$

β : Es el valor de anchura completa a mitad del máximo de un pico (FWHM) en rad

θ : Es el ángulo de Bragg [°]

5.2 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Esta técnica se usa para muestras en placa o sólidas. Se usó esta técnica para la muestra sólida de óxido de zinc. La reflectancia difusa se define como la fracción incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra.



La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando esta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda entre 160 nm y 780 nm.

La reflectancia difusa se define como la fracción incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia con la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado.



Figura 26. Equipo de espectrofotometría UV-Vis con esfera de integración y portamuestra (derecha)

El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede con los espectros de las muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absortividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida.

La principal importancia del uso de esta técnica, para este caso en particular es que a partir de la obtención del espectro UV-Vis se puede estimar el valor del band-gap de un sólido semiconductor usando la siguiente ecuación:

$$(F(R)hv)^n = hv \quad (5.3)$$

Donde

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \text{ energía (eV)}$$

$$F(R) = \frac{K}{S}$$



$K = (1 - R)^2$ *Coefficiente de absorción molar*

$S = 2R$ *Factor de dispersión*

$R = \frac{\%R}{100}$ *Reflectancia del material*

5.3 Espectroscopía FTIR/ATR

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). La radiación infrarroja interacciona con los sistemas materiales modificando su energía vibracional lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran) alrededor de una frecuencia de 3450 (se indica como cm^{-1}), en la región infrarroja del espectro

electromagnético. Un número de onda, representado por el símbolo cm^{-1} , es simplemente el inverso de la longitud de onda.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una pastilla de KBr, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 450 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra.

Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra. En un experimento con FTIR, siempre que se cumpla con la resonancia (vibración) de algunas de las moléculas que se encuentran en la muestra, la cantidad de luz absorbida se incrementará, o lo que es lo mismo, la luz transmitida a través de la muestra disminuirá. [71,72]

Se utilizó un espectroscopio marca Bruker modelo Tensor 27 para las pruebas de FTIR el cual se puede observar en la **Figura 27**.



Figura 27. Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

Un accesorio ATR funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz IR reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra. Un haz IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra mantenida en contacto con el cristal.

El equipo de espectroscopía FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) el cual se observa en la **Figura 28**, permite analizar la muestra directamente, sin tratamiento previo, y lo más importante, sin molerla para elaborar pastillas de KBr. [73] La muestra es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda 4000 a 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. [74]



Figura 28. Espectroscopio FTIR de reflectancia total atenuada (ATR)



5.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C

Este tipo de espectroscopía, complementaria a la de protón ^1H , se utiliza para deducir la estructura química o “esqueleto” de carbono de una molécula dada mediante un análisis del entorno magnético de dichos átomos.

Un 99% de átomos de C en una muestra son de isótopo ^{12}C el cual tiene un número par de protones y neutrones por lo cual no posee spin magnético y no da lugar a señales de RMN. Por otro lado, el isótopo de ^{13}C es menos abundante y posee un número impar de neutrones, confiriéndole un spin magnético que sí puede dar señal y ser analizada.

Esta técnica es menos sensible a la de protón, esto causa que los desplazamientos químicos de los átomos de carbono sean entre 15 a 20 veces mayores que los de hidrógeno, esto se debe a que el carbono está unido directamente a átomos que resultan ser muy apantallantes o desapantallantes. Un ejemplo sería el protón de un aldehído que absorbe a 9.4 ppm en un espectro de ^1H mientras que en un espectro de ^{13}C , el carbono carbonilo absorbe a 180 ppm.

Una diferencia muy marcada es que, las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales, es decir, no ocurren desdoblamiento espín-espín, esto debido a que solo el 1% de los átomos de carbono entran en resonancia y, por ende, existe una muy pequeña probabilidad de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro.

Para la realización de esta prueba, se solicitará apoyo al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA), ubicado en Saltillo, Coahuila donde se cuenta con un equipo Burker Ultrashield Plus de 500 MHz. **(Figura 29)**



Figura 29. Equipo de RMN de ^{13}C Bruker

5.5 Método de microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie y del tamaño de CMC se examinará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta microscopía utiliza un haz de electrones para la formación de una imagen de acuerdo con los electrones generados debido a la interacción del haz con la muestra (**Figura 30**), debido a su profundidad de campo, permite obtener altas resoluciones de imagen para análisis detallados de muestras, así como la opción de análisis elemental de éstas. [75]

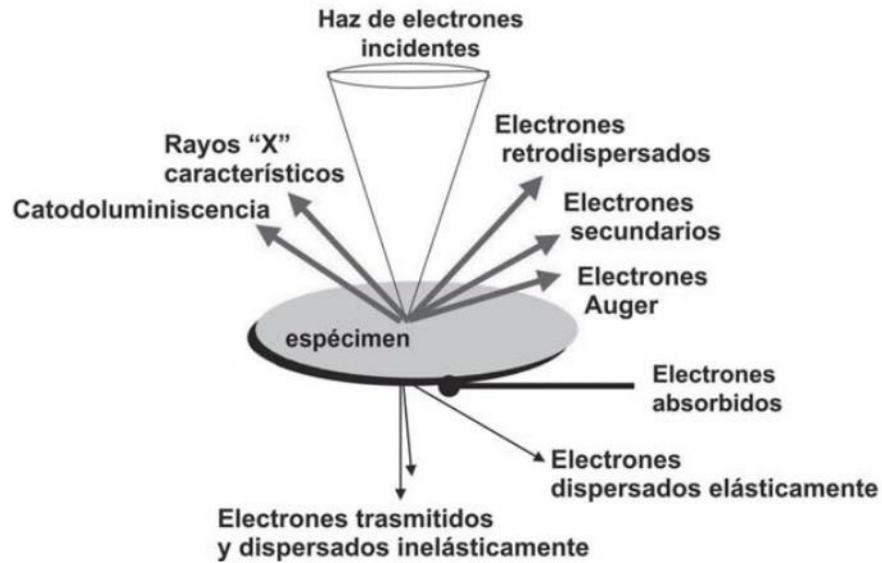


Figura 30. Interacción del haz de electrones con la muestra en la microscopía SEM

Los electrones secundarios son producidos cuando un electrón proveniente del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo en la muestra, proporcionando energía suficiente para que uno o varios electrones interiores salgan de la muestra, dando información topográfica importante.

Por otro lado, los electrones retrodispersados se generan cuando el haz choca de frente con un núcleo, siendo éste repelido. Esto varía dependiendo el tipo de muestra, su número atómico, por lo que, con esta información, se puede conocer la composición superficial de la muestra en cuestión.

Por último, el exceso de energía puede reflejarse en emisión de rayos X, característicos de cada elemento de la muestra, por lo que, con su análisis, se obtiene información sobre su composición.[76]

Todos los análisis se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM), marca Zeiss, modelo Sigma HD VP (**Figura 31**), con un detector AsB (detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto), utilizando voltajes de aceleración de entre 5 y 15 kV.

Para el uso del microscopio, se necesita que las muestras sean conductoras o, en su defecto, se les coloca una fina capa de un metal, en este caso, el oro, para poder conferirle dicha propiedad.

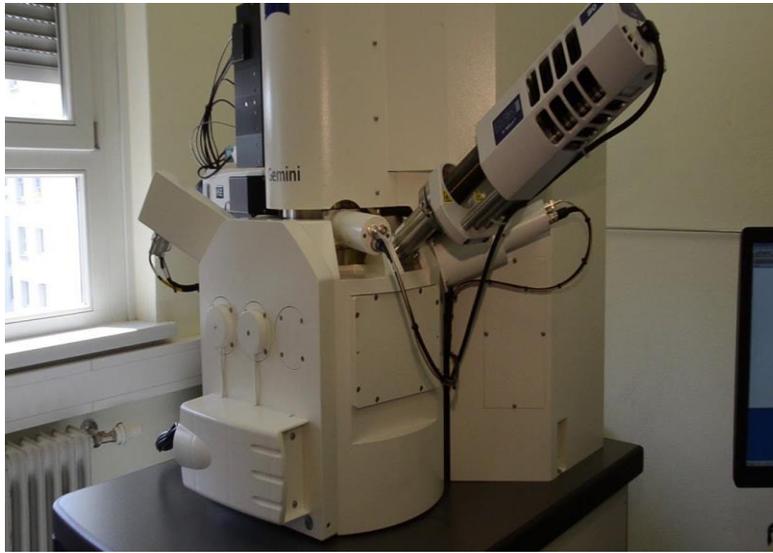


Figura 31. Microscopio Zeiss Sigma HD VP

5.6 Pruebas mecánicas

Para las películas de celulosa funcionalizada, se realizarán pruebas de tracción y dureza en una máquina universal de acuerdo con las normas ISO-527 para la tracción en películas poliméricas e ISO-527-2 para materiales compuestos con refuerzos particulados e ISO-868 para dureza shore sobre películas poliméricas flexibles. Las probetas fueron hechas mediante la implementación de un molde estandarizado bajo la norma ISO-3167 denominadas “probetas de ensayo multipropósito” tipo B. [77][78]

5.7 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es una medida de la capacidad de un líquido para mojar la superficie de un sólido. La forma que toma una gota en una superficie depende de la tensión superficial del líquido y de la naturaleza de la superficie. En el límite entre las gotas y el entorno gaseoso, la tensión superficial provoca un contorno curvo.

En el borde de la gota, donde el contorno se fusiona con la superficie de apoyo, el ángulo de contacto entre la interfase líquido/sólido y la tangente a la interfase líquido/gas (**Figura 32**).

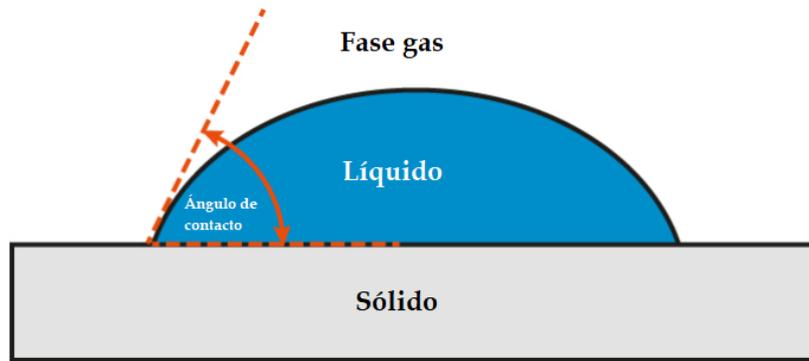


Figura 32. Esquema representativo de la medición del ángulo de contacto.

Si el líquido corre uniformemente sobre la superficie sólida, se produce una completa humectación con un ángulo de contacto de 0° . Si el ángulo está entre 0° y 90° , la superficie es mojable, siendo **hidrófila**.

Un ángulo entre 90° y 180° significa que la superficie no es mojable, por tanto, es **hidrófoba**. Si el ángulo se aproxima claramente al valor de 180° , es una **superficie ultra hidrofóbica** que es completamente repelente a los líquidos. Esta propiedad se describe como un efecto de loto.

Para las mediciones del ángulo de contacto se utilizará la cámara microscópica de 15 aumentos del smartphone marca Oppo, modelo Reno 7 (**Figura 33**)



Figura 33. Smartphone Oppo Reno 7

Una vez obtenidas las imágenes, estas serán analizadas dentro del software "ImageJ" así como la implementación de un plugin dentro del software conocido como "drop análisis" para medir el ángulo de contacto entre la gota y la superficie del material (**Figura 34**).

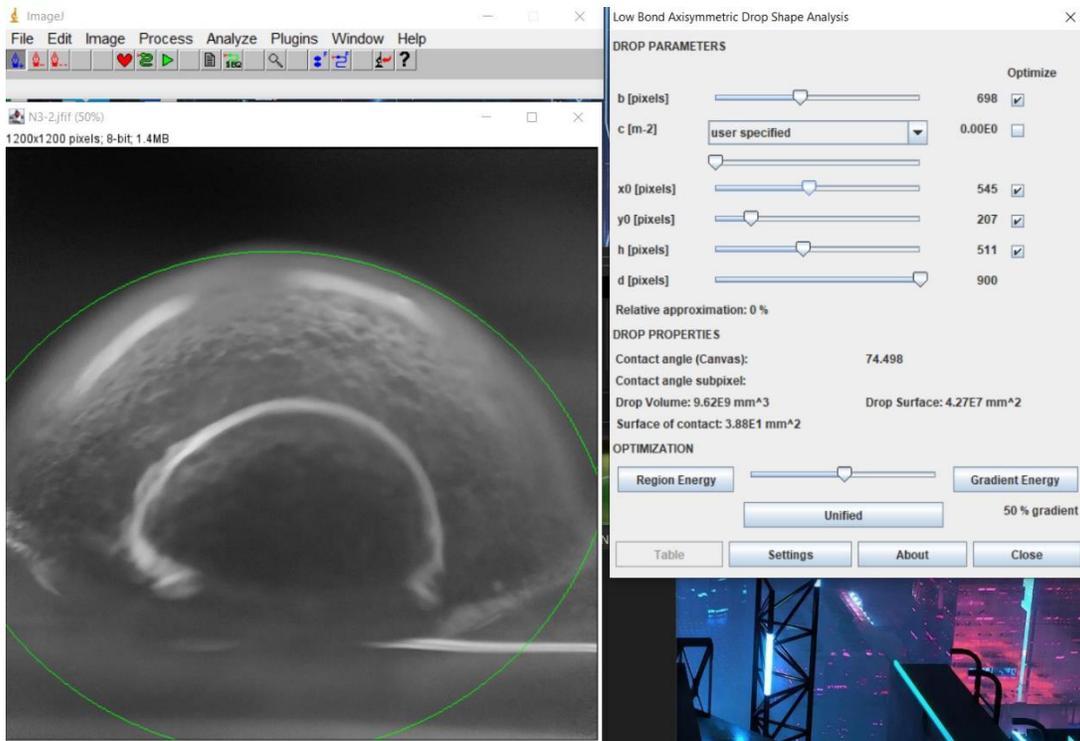


Figura 34. Interfaz del plugin "drop análisis" dentro de ImageJ

5.8 Análisis termogravimétrico

En este análisis se registra continuamente los cambios de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada ya sea en función de la temperatura o del tiempo. La primera forma se conoce como experimento dinámico, el cual consiste en aumentar la temperatura de manera continua y controlada, a esto se le conoce como rampa de calentamiento. [79] El segundo caso, conocido como experimento isoterma, no existe una variación de temperatura durante todo el experimento. La representación de las variaciones de masa en función ya sea del tiempo o la temperatura, se les conoce como curvas de descomposición térmica o termograma.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: i) una balanza térmica sensible, un horno para análisis de la muestra, un sistema de gas para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva y finalmente un procesador para control del equipo, así como adquisición de datos.

Las termobalanzas proporcionan información cuantitativa de los cambios una muestra, desde mg hasta 100 g aproximadamente. Su soporte por lo general está dentro del horno mientras que lo



demás, se encuentra aislado térmicamente para evitar errores. La **Figura 35** muestra un esquema sencillo de una termobalanza. Un cambio en la masa genera alteración en el brazo, causando que éste de lugar a un bloqueo de luz de un fotodiodo interno, este cambio causa una diferencia de corriente que alimenta una bobina (E) interna situada entre los polos de un imán (F). el campo magnético generado por la bobina causa que el brazo regrese a su posición original. La corriente aplicada al fotodiodo es entonces analizada dando lugar a información sobre la masa o pérdidas al sistema de adquisición de datos. [80]

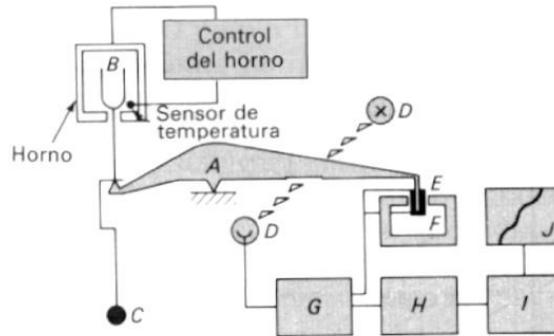


Figura 35 Esquema de una termobalanza. A) brazo B) copa y soporte de muestra C) contador de peso D) lámpara y fotodiodos E) bobina F) imán G) control de amplificador H) tarador I) amplificador J) registro.

Para este análisis, se utilizará un equipo de análisis térmico SDT-Q600 (**Figura 36**)

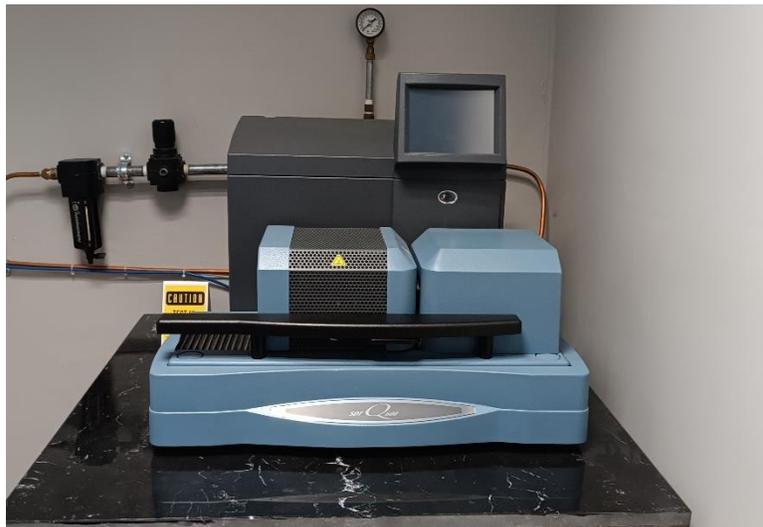


Figura 36 Equipo de análisis térmico SDT-Q600

Capítulo 6. Resultados y discusión

6.1 Determinación del peso molecular de la CMC

Para la determinación del peso molecular se diluyeron 3 cantidades de CMC en 10 mL de NaOH 0.8M como se muestra en la **Tabla 3** y, mediante viscosimetría capilar (**Figura 37**), se determinó el tiempo que tardan en pasar entre las dos marcas del bulbo del viscosímetro para tomar un promedio.



Figura 37. Montaje del equipo de viscosimetría capilar

Tabla 3. Tiempos de viscosimetría para el blanco y CMC a diferentes concentraciones

	NaOH 0.8 M	CMC		
	Blanco	0.0012 g	0.0025 g	0.005 g
Tiempo (s)	22.34	24.35	27.02	35.15
	22.37	24.15	26.98	35.32
	22.3	24.24	27.02	35.54
Promedio	22.33	24.24	27	35.33

Una vez tomados los tiempos, mediante el uso de las **Ecuaciones 6.1 a 6.4**, se calcularon las viscosidades relativa, específica, reducida e inherente respectivamente. Los resultados se enlistan en la **Tabla 4**.



$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \sim \frac{t}{t_0} \quad (6.1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \sim \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (6.2)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \times \frac{1}{c} \quad (6.3)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (6.4)$$

Tabla 4. Cálculos de viscosidades para determinación de peso molecular

Muestra	Masa CMC (g)	Concentración (g/ml)	t promedio (s)	η_r	η_{sp}	η_{red}	η_{inh}
0	0	1	22.33	1	0	0	0
1	0.0012	1.2E-04	24.24	1.08	0.08	712.58	683.74
2	0.0025	2.5E-04	27	1.20	0.20	836.29	759.41
3	0.005	5E-04	35.33	1.58	0.58	1164	917.38

A partir de estos datos, se obtuvieron las gráficas para las viscosidades reducida e inherente en función de la concentración de CMC en NaOH (**Figura 38**).

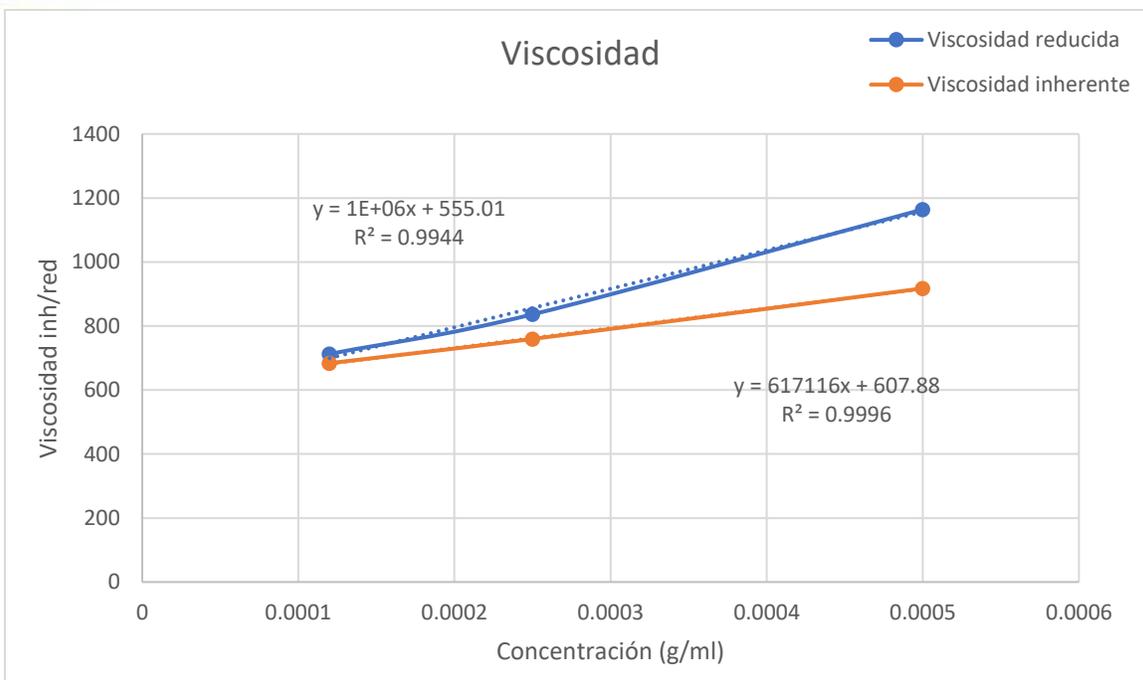


Figura 38. Gráficas de viscosidades para determinación de peso molecular.

La viscosidad intrínseca se calcula como el promedio de la suma de ordenadas al origen de las viscosidades reducida e inherente, dando un valor de 581.445. A partir de la Ec. 1 y las constantes reportadas para CMC en NaOH en [67], se tiene que:

$$\kappa = 37 \times 10^{-3} \frac{dL}{g} \alpha = 0.61 @ 35^\circ C$$

$$M_v = \alpha \sqrt{\frac{\eta}{\kappa}} = \frac{0.61 \sqrt{581.445}}{\sqrt{37 \times 10^{-3}}} = 7.5 \times 10^6 \frac{g}{mol}$$

Dando como resultado que la CMC es un polímero de ultra alto peso molecular.

6.2 Determinación del grado de sustitución.

Para la determinación del grado de sustitución, se disolvió 1 g de CMC en 100 ml de agua destilada con 12.5 ml de NaOH 1N y, posteriormente la muestra se neutralizó con HCl 1N hasta obtener un pH de 7. La cantidad usada se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Volumen de HCl utilizado para neutralización CMC ultra alto PM

pH	HCl (mL)
12	2



12	3
12	5
9	7
8	8
8	8.5
7	9

Mediante el uso de la **Ec 4.3**, se calculó el miliequivalente A:

$$A = \frac{(12.5 \text{ ml} \times 1 \text{ N}) - (9 \text{ ml} \times 1 \text{ N})}{1 \text{ g}} = 3.5$$

A partir de este valor, se calculó el grado de sustitución como se muestra usando la **Ec. 4.2**:

$$Ds = \frac{0.162(3.5)}{1 - 0.058(3.5)} = 0.7114$$

El grado de sustitución es el factor principal de solubilidad de CMC en el agua, este puede tener un valor de 0 a 4, pues es la cantidad de grupos OH que pueden ser sustituidos en el anillo glucosídico. La CMC se puede considerar soluble si su Ds está entre 0.4 y 1.3, el cual representa la hidro afinidad de la CMC con el agua y es directamente proporcional.

El valor de 0.7114 representa que la CMC con la que se trabaja es soluble en agua.

Un valor de 0.71 no es lo ideal, pues dificulta la solubilidad en agua generando un gel difícil de tratar por lo que se empleará CMC de grado reactivo Mw = 90,000.

Se determinó el grado de sustitución de esta nueva CMC, los valores se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Volumen de HCl utilizado para neutralización CMC PM 90,000

pH	HCl (mL)
14	0
14	3
13	5
13	6
11	6.5



11	7
10	7.4
7	7.6

Mediante el uso de la **Ec 4.3**, se calculó el miliequivalente A:

$$A = \frac{(12.5 \text{ ml} \times 1 \text{ N}) - (9 \text{ ml} \times 1 \text{ N})}{1 \text{ g}} = 4.9$$

A partir de este valor, se calculó el grado de sustitución como se muestra usando la **Ec. 4.2**:

$$Ds = \frac{0.162(3.5)}{1 - 0.058(3.5)} = 1.10$$

Con un Ds de 1.10, se concluye que esta CMC tiene por lo menos un grupo -OH sustituido en cada anillo, volviéndola más fácil de manipular por lo que para las síntesis posteriores, se utilizará este reactivo.

6.3 Espectro FTIR de la CMC

Para conocer las modificaciones estructurales pertinentes que se deben realizar, primero se deben de conocer los reactivos a utilizar. En primer lugar, se conocerá la base, la carboximetil celulosa de sodio (CMC).

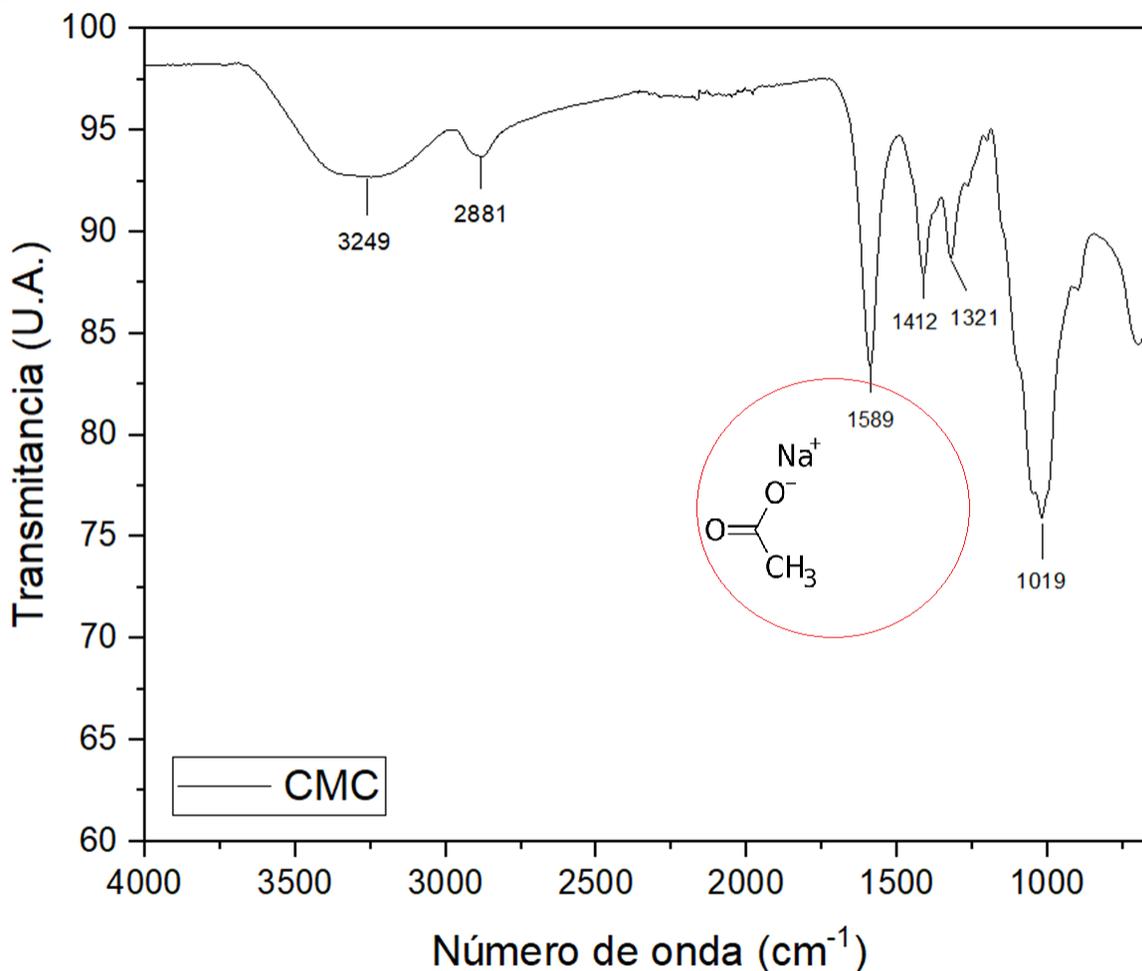


Figura 39. Espectro FTIR de la CMC

En el espectro mostrado en la **Figura 39**, la banda a 3249 cm⁻¹ representa estiramientos del enlace -OH, así como presencia de humedad que pudo absorber la muestra. La banda en 2881 cm⁻¹ representa la interacción C-H presentes en toda la estructura de la CMC. La banda en 1589 cm⁻¹ representa la huella característica de la CMC pues es la presencia del grupo sustituyente carboximetilo -COO⁻, mientras que las bandas en 1412 y 1321 cm⁻¹ respectivamente, representan la presencia de los alcoholes secundarios que están unidos al anillo glucosídico de la unidad monomérica. Finalmente, la banda en 1019 cm⁻¹, representa el éter alifático saturado formado por la sustitución del alcohol primario del anillo por el grupo carboximetilo.

6.4 Espectro de RMN de ¹³C de la CMC



La **Figura 40** ilustra el espectro de resonancia magnética nuclear de la CMC de ^{13}C . Pese a la presencia de ruido, en el espectro se pueden resaltar varias señales características de la CMC [81][82].

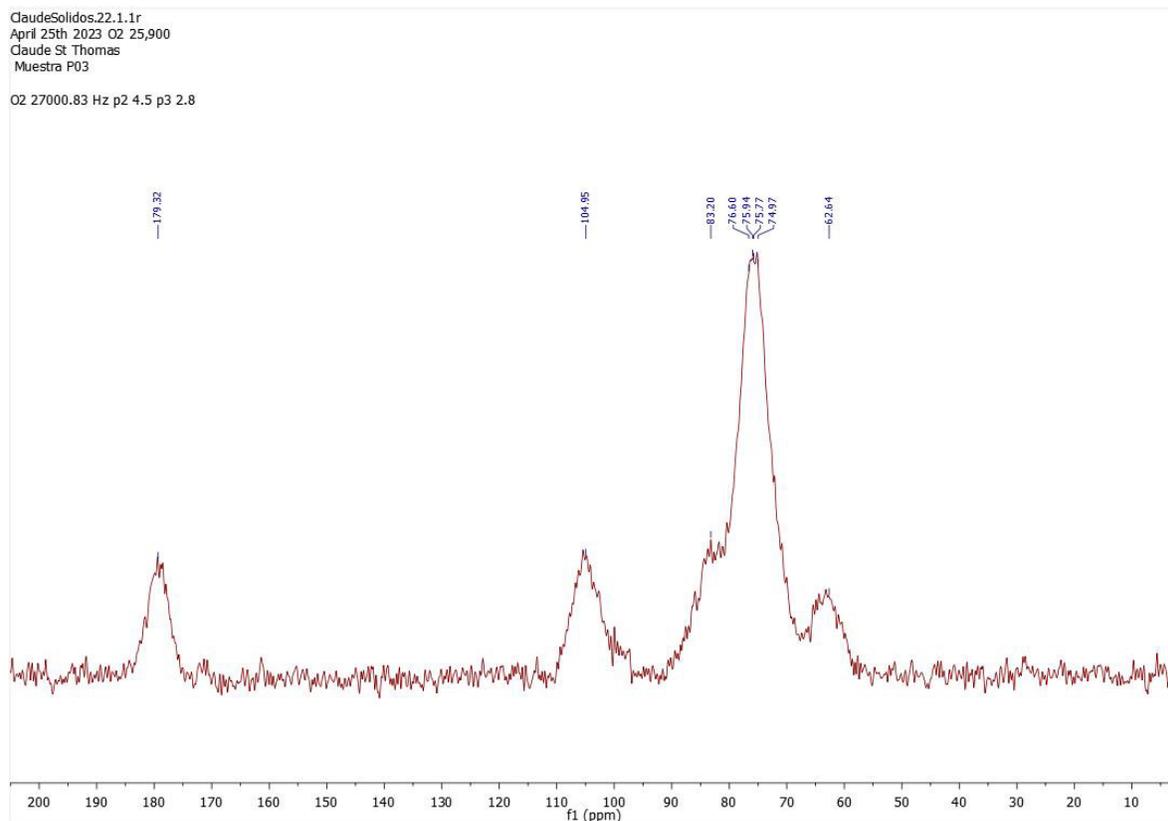


Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C para la CMC

A un desplazamiento químico aproximado de $\delta = 62.64$ ppm se asocia al C6, un ambiente químico similar entre $\delta = 75.77 - 76.6$ ppm se debe a las señales provenientes de los C2, C3 y C5. La señal contigua, en $\delta = 83.2$ ppm se debe al carbono C4, mientras que a $\delta = 104.95$ ppm se encuentra el C1. El grupo característico de la CMC, el carbono carbonilo, C8, deriva en dos señales, la primera en $\delta = 179.32$ ppm se debe a su interacción con el oxígeno mientras que la otra señal, es de su vecino, el carbono metilénico C7, recorrida debido a la fuerte interacción de sus vecinos a un valor de $\delta = 74.97$ ppm.

6.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la matriz de CMC

Los análisis se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM), marca Zeiss, modelo Sigma HD VP, con un detector AsB (detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto), utilizando voltajes de aceleración de entre 5 y 15 kV (la gran mayoría a 10 kV). Las



muestras, en forma de película se recubrieron con oro mediante la técnica de sputtering para reducir problemas asociados a carga electrostática producida por acumulación de electrones en la superficie de la muestra durante el análisis.

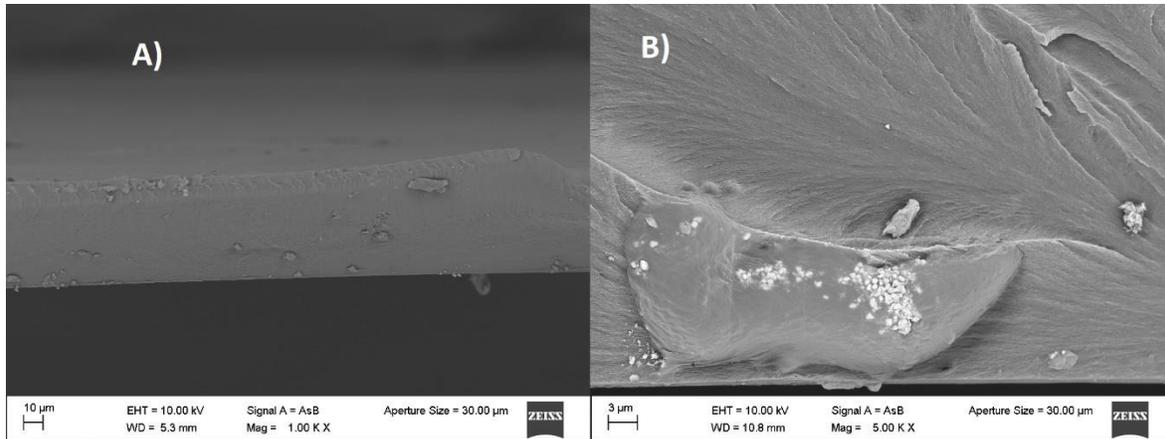


Figura 41. Micrografía SEM transversal de la película de CMC donde A) 1k aumentos y B) 5k aumentos

Las micrografías de la **Figura 41** anterior representan un corte transversal de una película de CMC únicamente, A) a 1 kx aumentos y B) a 5 kx aumentos respectivamente. Se puede observar que la película es una estructura uniforme continua a lo largo de toda su extensión sin signos de poros superficiales ni internos. Las pequeñas contaminaciones blancas que se observan son trazas de oro debido a la técnica de sputtering usada para recubrir las muestras.

Un análisis EDS de composición elemental de la muestra se presenta en la **Figura 42**.

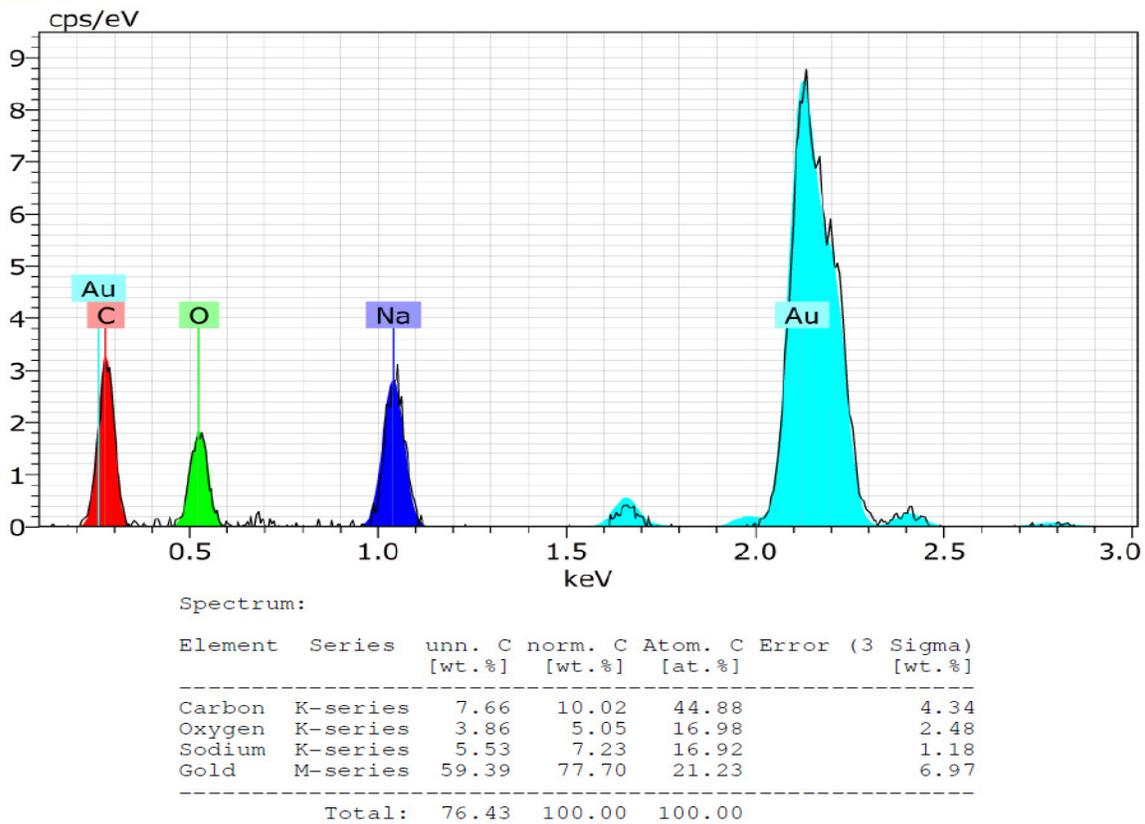


Figura 42. Análisis elemental de la película de CMC

El resultado mostrado representa un análisis de la película, donde, obviando la señal proveniente del oro, la película está compuesta por carbono, oxígeno y sodio únicamente, dato válido pues, la CMC está compuesta por un anillo de 5 carbonos y 1 oxígeno, teniendo presentes grupos -OH en sus vértices, uno de esos -OH es sustituido por el grupo carboximetilo de sodio (-COONa) lo cual corrobora la presencia de sodio en el espectro.



6.6 Espectro FTIR del GMA

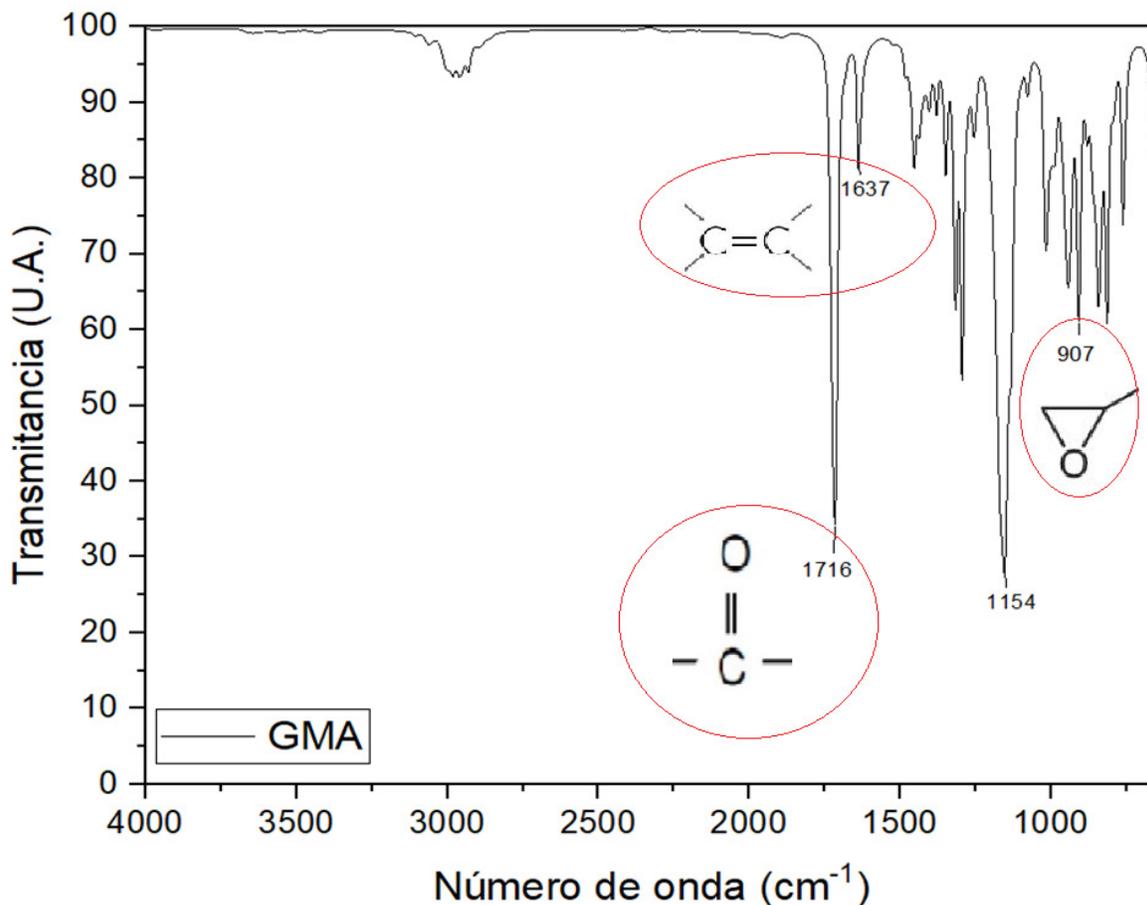


Figura 43. Espectro FTIR del GMA

Para el GMA (Figura 43), se tienen dos bandas muy características siendo las que están presentes en 1716 y 1637 cm⁻¹, representando la interacción del enlace C=O y el doble enlace C=C respectivamente. La señal en 1154 cm⁻¹ es correspondiente a la interacción C-O-C del grupo ester presente en la estructura del GMA. Ultima, pero no más importante, la banda en 907 cm⁻¹ representa la tensión originada por la interacción C-O-C del anillo expóxico en el monómero de GMA.

EL GMA tratado en este espectro, fue previamente destilado para la eliminación del inhibidor del polímero.



6.7 Espectro FTIR para matriz y material compuesto tipo "grafting from"

A continuación, en la **Figura 44**, se presenta el espectro de la funcionalización de la CMC con GMA donde, las señales más identificables en diferencia al espectro base de la CMC, son las bandas en 1730 cm^{-1} y 893 cm^{-1} las cuales representan la presencia del grupo carbonilo C=O y el estiramiento C-O-C del anillo epóxico del GMA, confirmando que la funcionalización de la matriz de CMC con el GMA. Esto puede ser más perceptible en la **Figura 45** donde se aprecia la aparición de dichas bandas.

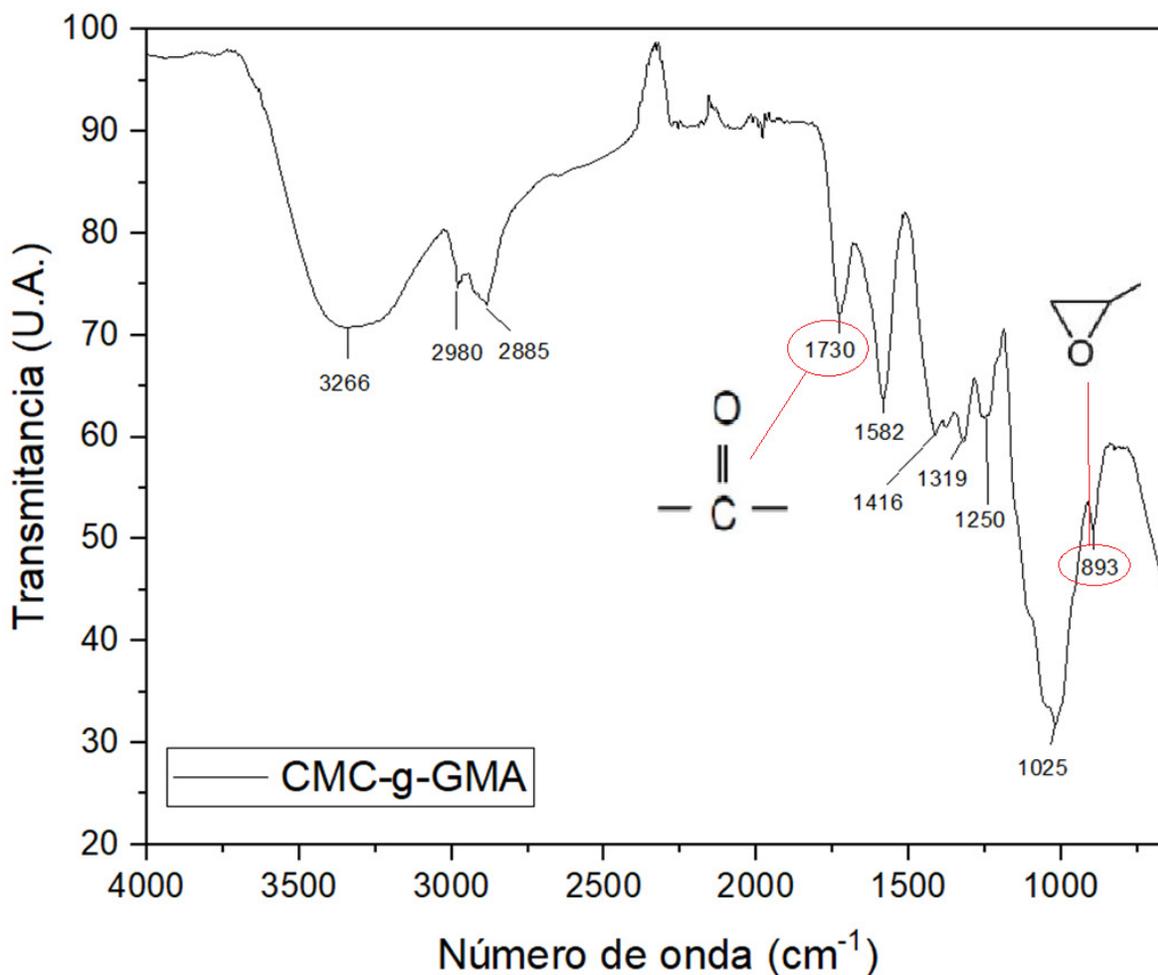


Figura 44. Espectro FTIR de la matriz de CMC funcionalizada con GMA tipo "Grafting from"

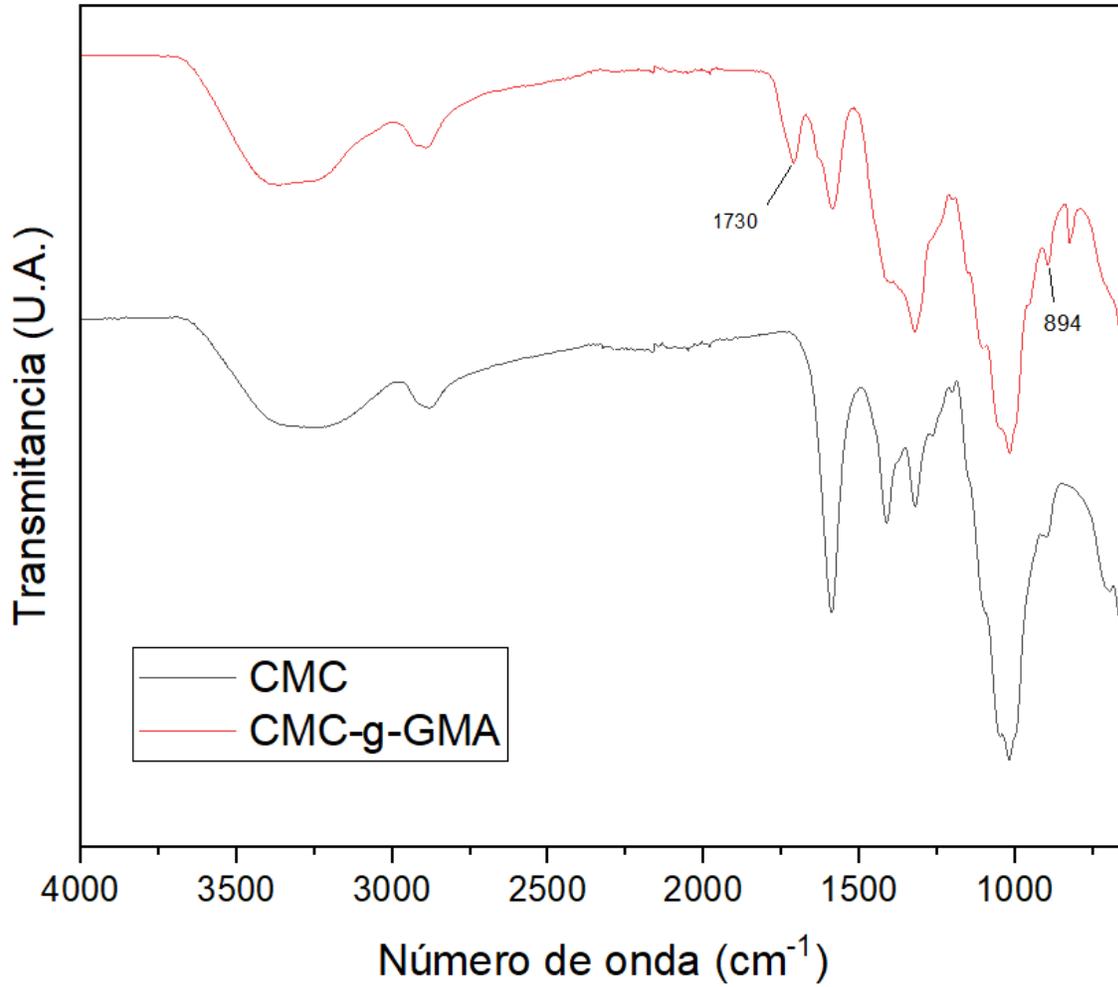


Figura 45. Comparación de la matriz de CMC sin injertar e injertada con GMA tipo "Grafting from"

Adicional, se realizaron injertos a diferentes relaciones másicas de CMC:GMA para corroborar la eficiencia del injerto siendo las realizadas a 4, 3 y 2g respectivamente de GMA como se muestra en la **Figura 46**.

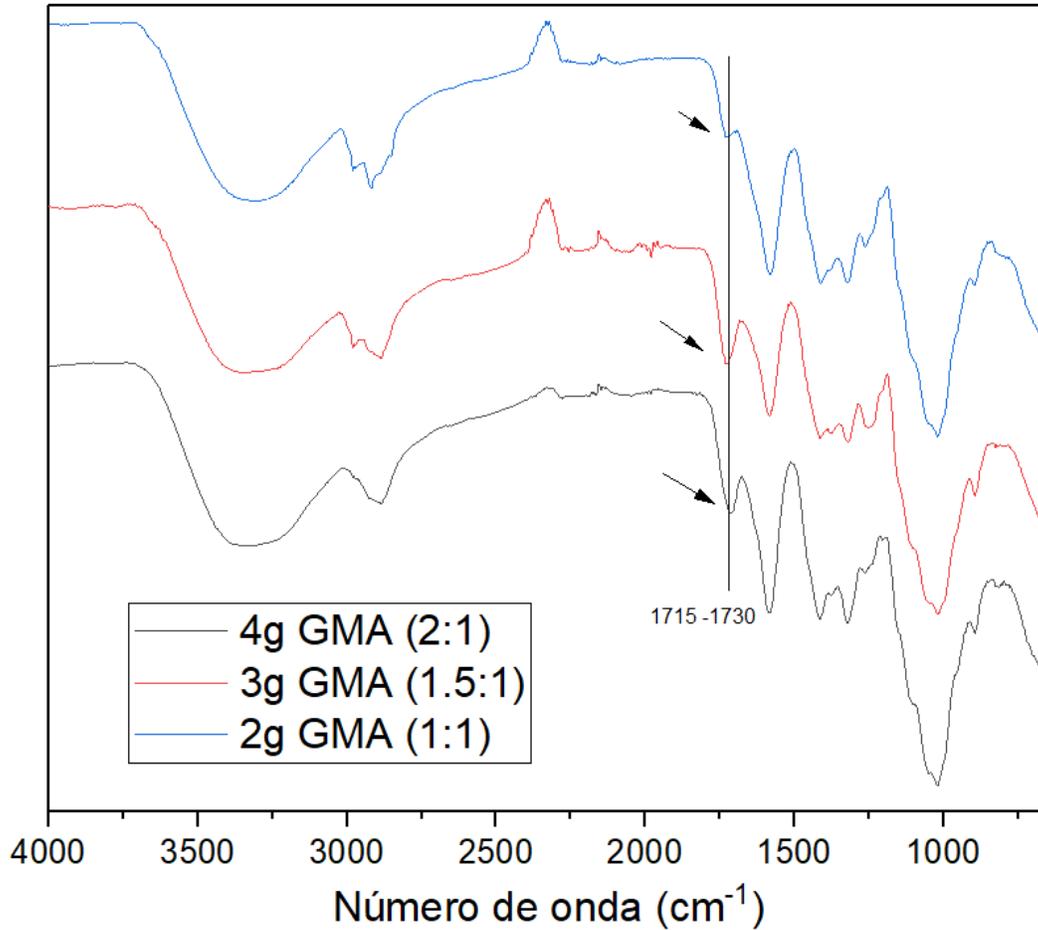


Figura 46. Comparación de la presencia del injerto en relación con la masa de GMA

A partir del análisis anterior, se llega a la conclusión de que el uso de entre 3 y 4 g de GMA respecto a la masa inicial de CMC (2 g) representa una mejor presencia de injerto por la intensidad de las bandas reportadas para el estiramiento C=O a comparación de la presentada en relación (1:1) que apenas es perceptible. Se descartó el uso de una menor cantidad de GMA pues, esto resultaría en un menor rendimiento de injerto.

A continuación, en la **Figura 47**, se muestra el espectro FTIR del material compuesto con un refuerzo de 0.5 % de NP de ZnO.

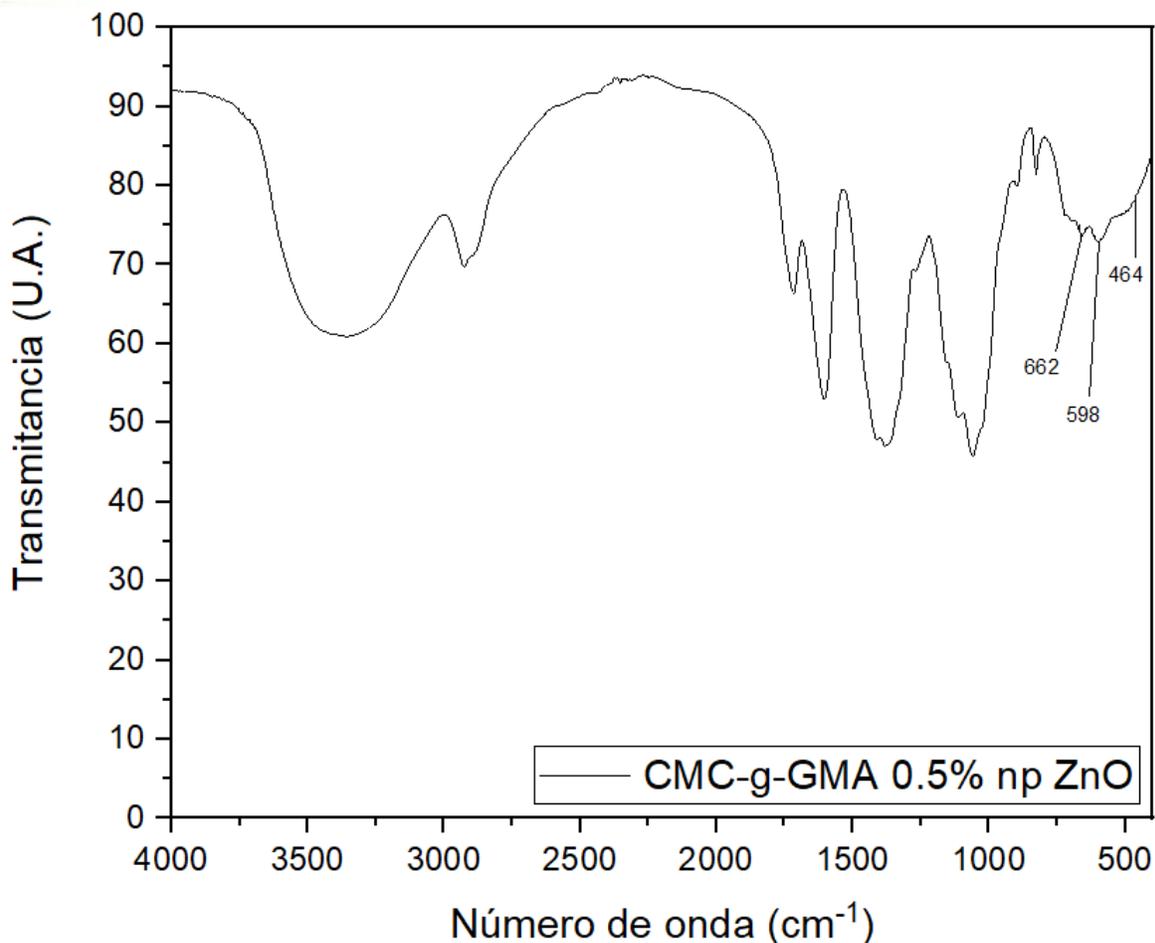


Figura 47. Espectro FTIR del material compuesto tipo "grafting from"

El análisis FT-IR del ZnO se llevó a cabo mediante pastillas de KBr ya que permiten visualizar la parte del espectro que va desde 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} y el ZnO presenta señales entre $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ [86]. La banda presente en 464 cm^{-1} representa la interacción Zn-Zn mientras que las bandas restantes en 598 y 662 cm^{-1} representan la interacción Zn-O [83][84]. En este caso, en la **Figura 47**, las bandas se ven recorridas ligeramente debido a la posible interacción del ZnO con la matriz polimérica, pues este, de acuerdo con la microscopía SEM, explicada más adelante, se encuentra embebido dentro de la matriz y no solo superficialmente.

6.8 Espectro de RMN de ^{13}C de la matriz "grafting from"

En la **Figura 48** se muestra el espectro de RMN representativo del injerto "grafting from" donde se pueden apreciar las señales representativas de la CMC y, algunas adicionales que se atribuyen al GMA. La identificación y elucidación de señales del GMA se tienen reportadas [85]. De acuerdo con

la estructura propuesta anteriormente y que está adjunta en el espectro, se estima que la señal del C2 y C3 hayan sufrido cambios pues sus ambientes químicos debieron modificarse.

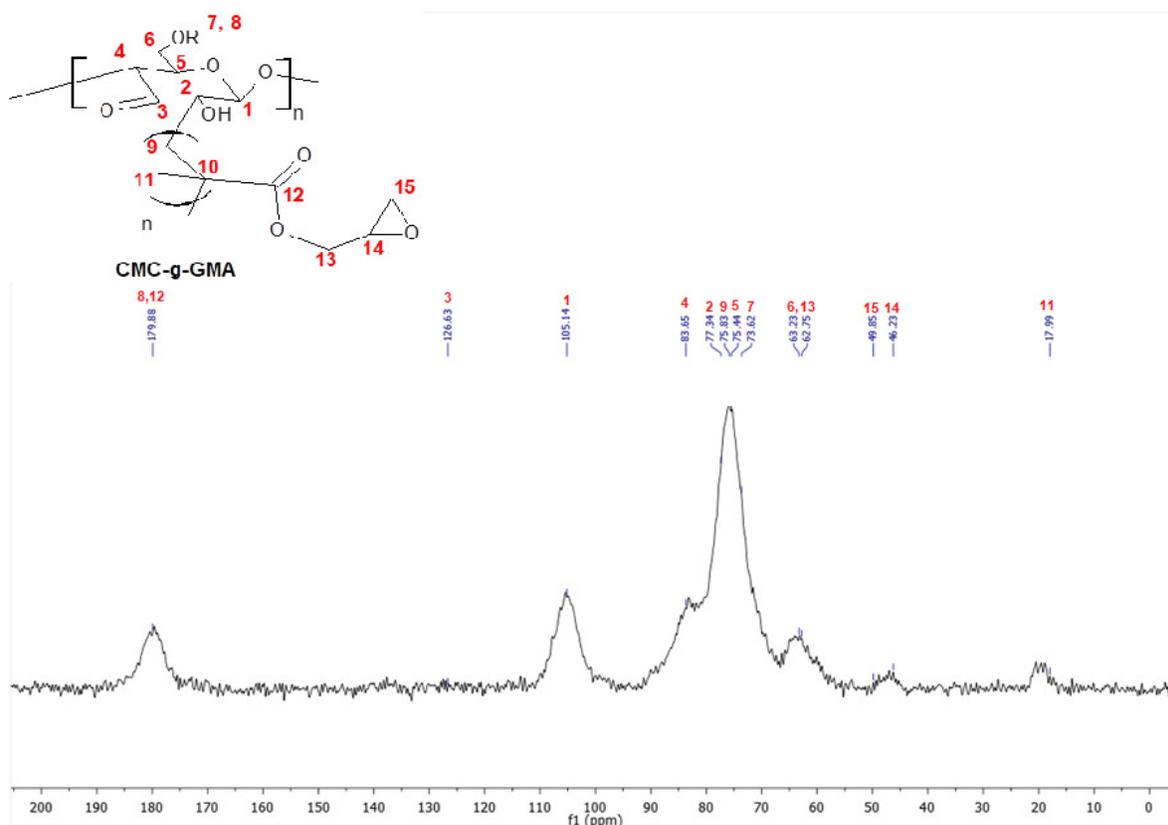


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C para la matriz tipo "grafting from"

Iniciando con las señales ya conocidas de la CMC, se tiene la del C1 ubicada a $\delta = 105.14$ ppm, el C4 se encuentra a un aproximado de $\delta = 83.65$ ppm no muy separado del ambiente químico del anillo. El C5 se encuentra influenciado por el ambiente químico perteneciente al anillo en $\delta = 75.44$ ppm, la señal proveniente del C6 está en $\delta = 63.23$ debido a su interacción con el grupo éter adyacente, el C7 ya se trató de que es la señal que deriva de su vecino, C8, la cual recibe fuerte interacción de sus vecinos, desapantallándolo, dando lugar a la señal en $\delta = 73.62$ ppm mientras que el C8 conserva su señal característica en $\delta = 179.88$ ppm. El C2 y C9 comparten básicamente ambientes parecidos al volverse carbonos alifáticos, teniendo señales hermanas en $\delta = 77.34$ y 75.83 ppm respectivamente. El C10 es un caso especial, este, al ser un carbono cuaternario, su señal no es apreciable mediante esta técnica mientras que el C11 es el más desapantallado de toda la estructura al ser un metilo, ubicado en el rango más bajo a $\delta = 17.99$ ppm. El C3 al ser un aldehído presenta una señal no tan alejada como su hermano carbonilo y esta se encuentra en $\delta = 126.63$ ppm y, por otro lado, el C12, un carbonilo, presenta ambiente químico muy similar al del C8 ya mencionado



anteriormente, es por eso por lo que se considera que dicha señal se encuentra saturada debido al ruido del espectro presentado, pero debería encontrarse cercana a la señal del C8. El C13, de acuerdo con lo reportado [84], se encuentra en 62.75 ppm debido al ambiente presentado por el éter adyacente y el anillo epoxi, este último, debido a su tensión angular causa que las señales faltantes de los C14 Y C15 se encuentren en $\delta = 46.23$ y 49.85 ppm respectivamente.

6.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM) del material compuesto “grafting from”

Al igual que con el caso anterior, se realizó una microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de la matriz polimérica ya funcionalizada con GMA. En la **Figura 49** se muestra dicha micrografía, donde A) representa el corte a 500 x y B) una sección de dicho corte a 5 kx. Se observa que la adición del GMA a la estructura de CMC modificó significativamente su apariencia, de ser una superficie continua en todos los puntos, se volvió totalmente porosa, esto debido a que las modificaciones con GMA tienden a dar estructuras porosas [46]. Otro motivo que da lugar a la formación de poros puede ser debido a que, al trabajar con radicales libres para formar el copolímero, el crecimiento de cadena del PGMA causa impedimento estérico entre cadenas de injerto a lo largo de toda la estructura dando lugar a la presencia de los poros.

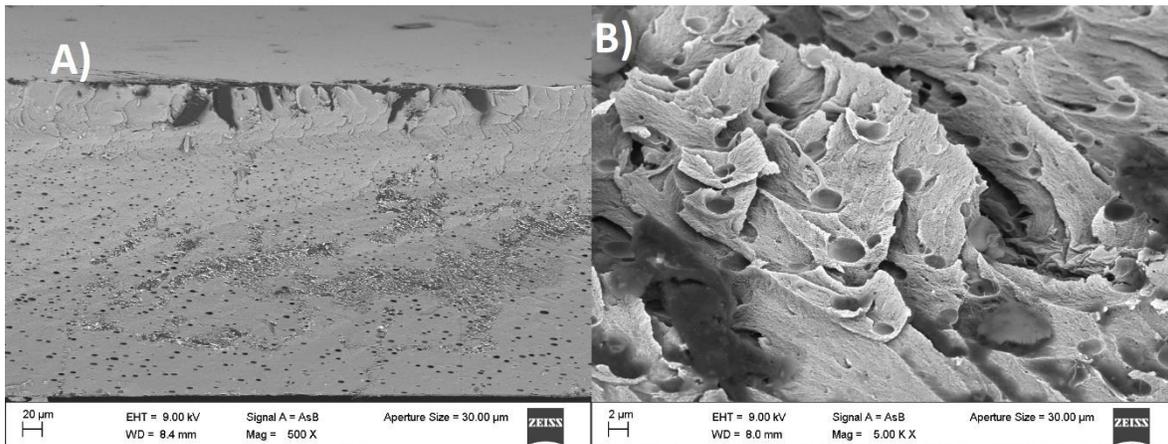


Figura 49. Micrografía SEM transversal de la matriz polimérica "grafting from".

Respecto al análisis elemental EDS, no hay mucho que agregar pues la modificación con GMA, el cual está compuesto por carbono, oxígeno e hidrógeno. Lo más resaltante en el resultado es la



presencia de nitrógeno el cual fue implementado para tener una atmósfera inerte al momento de la reacción. (Figura 50)

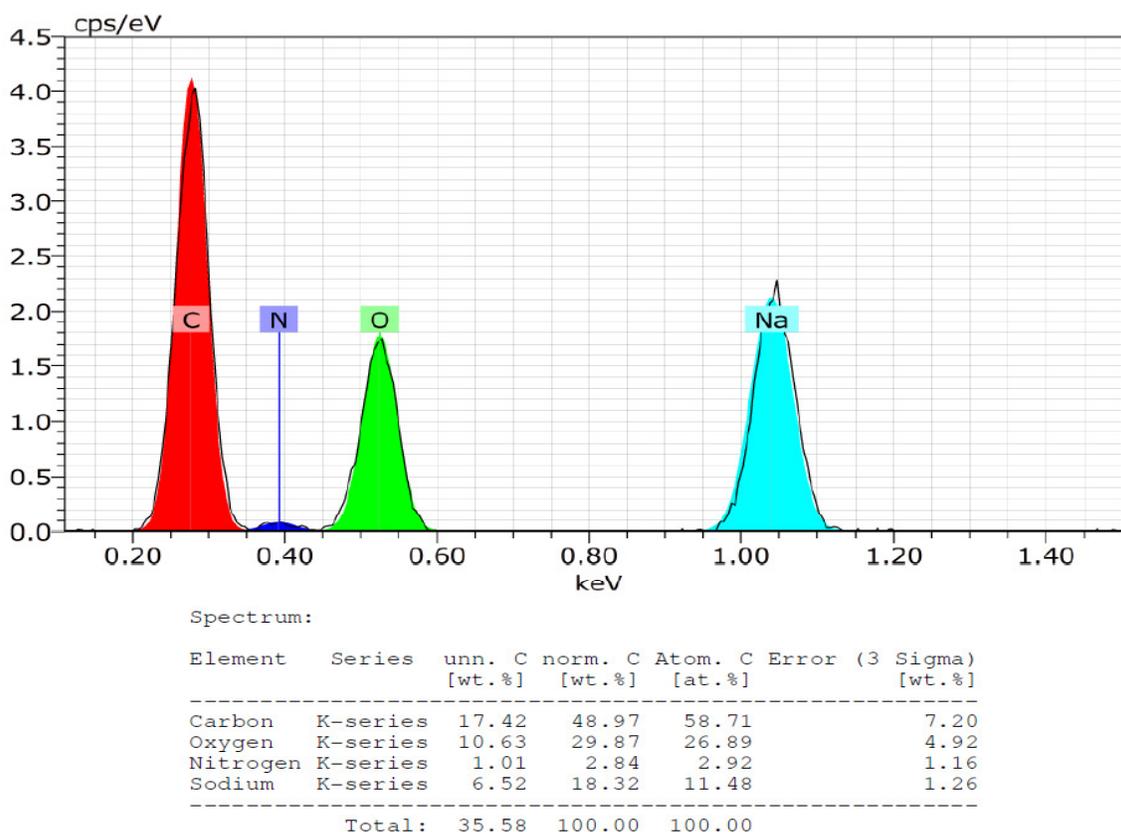


Figura 50. Análisis elemental de la matriz tipo "grafting from".

Respecto al material compuesto, las micrografías se muestran en la Figura 51, Donde en A) se muestra un corte transversal a 1 kx y en B) a 5 kx. Se puede apreciar que la estructura porosa se conserva de manera similar a la de la matriz polimérica sin refuerzo (Figura 49), con la diferencia de que los poros ahora no son lo predominante en el corte. Así mismo, se muestra la presencia de ZnO embebido en la matriz desde la superficie hasta dentro de ella (encerrados con un círculo) por lo cual se puede ver que la adición de ZnO fue exitosa.

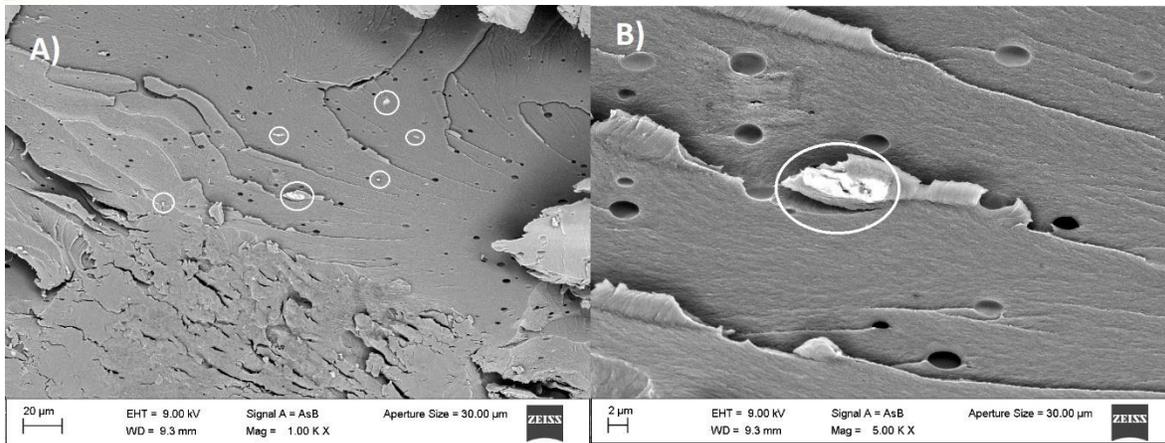
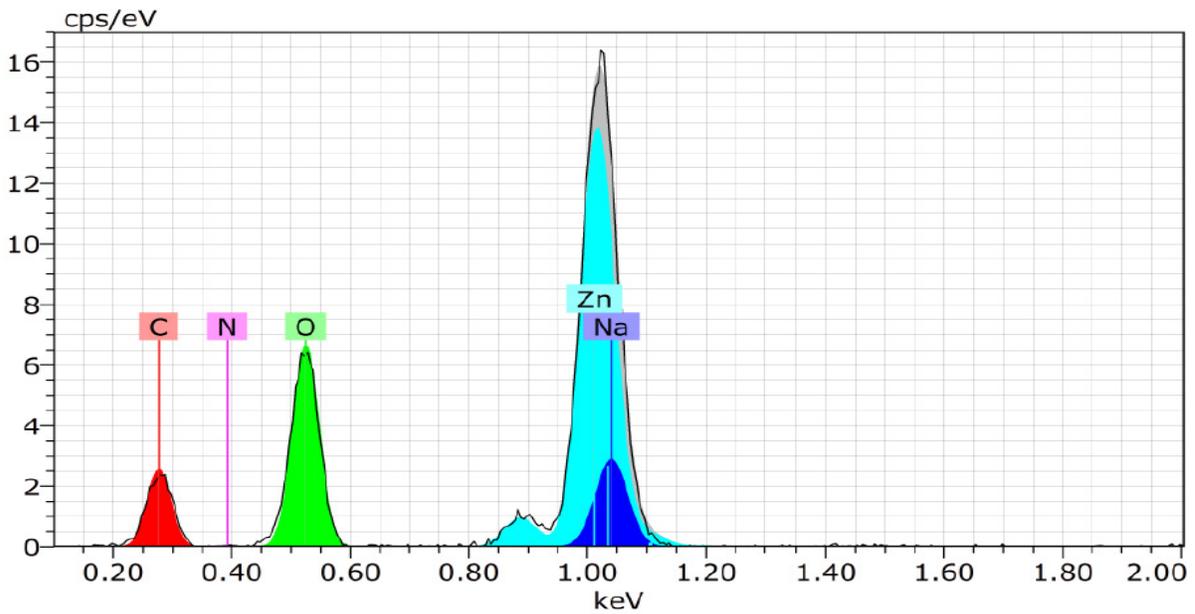


Figura 51. Micrografía SEM transversal del material compuesto tipo "grafting from".

De acuerdo con el análisis elemental mostrado en la Figura 52, se presenta que el Zn está en buena proporción así mismo, la señal que corresponde al oxígeno se ve más acentuada debido a la adición de ZnO.



Spectrum:

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	16.48	15.98	32.73	9.13
Oxygen	K-series	27.02	26.20	40.28	12.11
Sodium	K-series	7.19	6.97	7.46	1.46
Zinc	L-series	52.14	50.55	19.01	9.68
Nitrogen	K-series	0.31	0.30	0.53	0.78
Total:		103.14	100.00	100.00	

Figura 52. Análisis elemental del material compuesto "grafting from".



6.10 Contenido de gel.

Para el cálculo del contenido de gel, se pesó la muestra del copolímero en un dedal para equipo soxhlet previo a su extracción. Una vez finalizada, se secó la muestra y se volvió a pesar para que, mediante el uso de la **Ec. 8**, se calculara el contenido de gel para la muestra con 4 g de GMA.

$$\text{Contenido de gel, \%} = \left(\frac{0.9665 \text{ g}}{0.9737 \text{ g}} \right) \times 100 = 99.26\%$$

Para la muestra con 3 g de GMA se tiene que:

$$\text{Contenido de gel, \%} = \left(\frac{0.8254 \text{ g}}{0.8338 \text{ g}} \right) \times 100 = 98.99\%$$

Mostrando que ambas películas estaban altamente puras sin muchas trazas de homopolímero.

6.11 Absorción de agua

Se tomaron películas de dimensiones (1x2 cm) y pesos parecidos para las muestras que utilizaron 3 y 4 g de GMA y se sumergieron en agua destilada por 15 h. Pasado el tiempo, se retiraron y secó el exceso de agua con papel y se volvieron a pesar. La absorción para cada película se calculó a partir de la **Ec. 4.4**.

$$\text{Absorción de agua (4 g GMA), \%} = \left[\frac{0.8362 - 0.1904}{0.1904} \right] \times 100 = 339.18\%$$

$$\text{Absorción de agua (3 g GMA), \%} = \left[\frac{0.8764 - 0.1904}{0.1904} \right] \times 100 = 360.29\%$$

Dando como conclusión que, a menor cantidad de GMA, la muestra tiende a absorber más agua debido a que la CMC sin funcionalizar tiende a hincharse para formar un gel. Otro factor que puede alterar el resultado es la morfología de la matriz polimérica. Se espera que por el uso del GMA, esta tienda a ser porosa, causando un mayor contacto entre la CMC y el agua.



6.12 Análisis termogravimétrico para matriz y material compuesto tipo "grafting from"

En las **Figuras 53** y **54** se muestran los resultados de un análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) respectivamente para el injerto "grafting from". En este análisis se observan dos curvas de descomposición definidas, representando las pérdidas máxicas de la CMC y el GMA respectivamente, la primer curva (círculo azul) representa un 30.78% de pérdida de masa debido a la descomposición de la CMC derivada de reacciones de despolimerización y rupturas de cadena aleatorias dando como resultado la pirólisis de la celulosa o rompimientos de anillo, mientras que la segunda curva (círculo rojo), representada por pérdidas de 6.08% se debe a la descomposición de GMA en componentes pesados como el dimetil queteno hasta la acroleína [87].

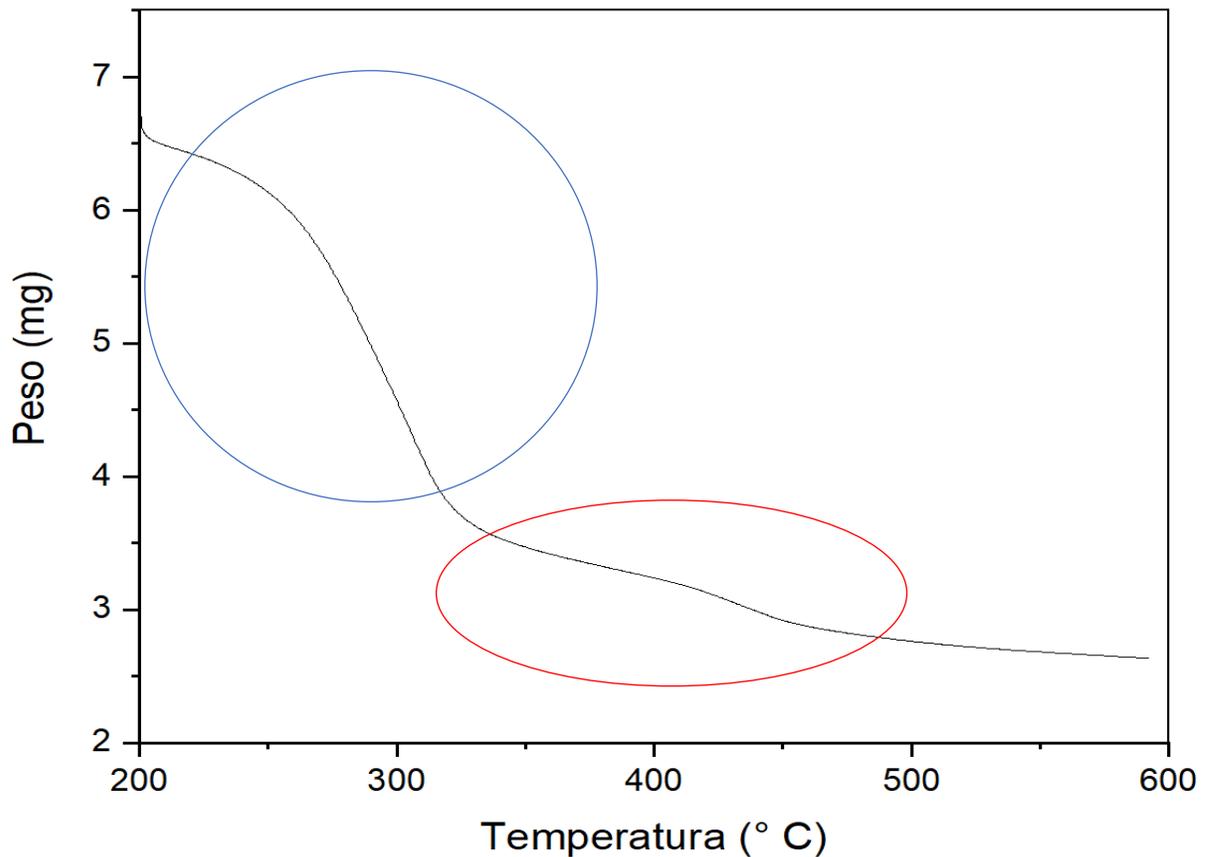


Figura 53. Análisis TGA del injerto CMC-g-GMA tipo "grafting from"

El DTA muestra efectivamente la presencia de dos componentes que se degradan a temperaturas distintas, la CMC, como se reporta [88], inicia su descomposición a los 250.13 °C y finaliza



aproximadamente a los 333.46 °C teniendo una temperatura máxima de descomposición de 305.24 °C mientras que el GMA inicia a los 396.09 °C y termina a los 504.72 °C y su temperatura máxima de descomposición fue a los 433.84 °C.

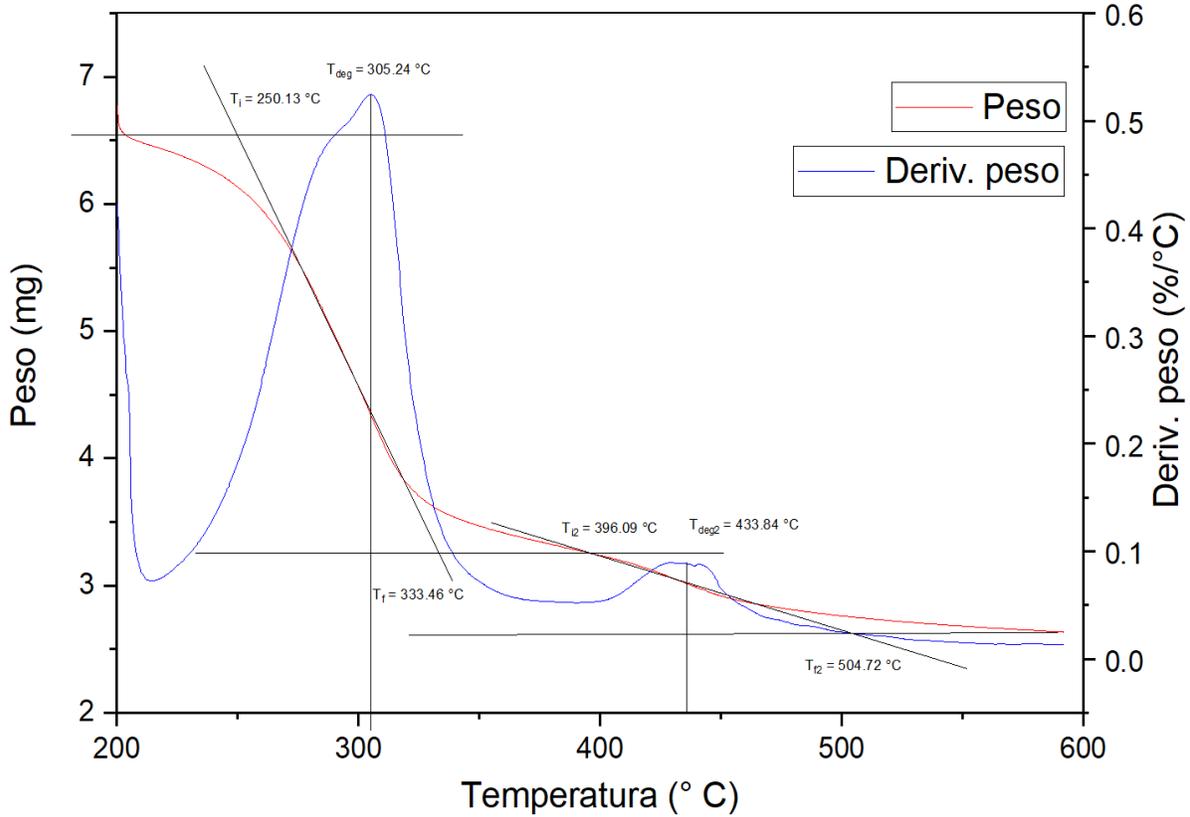


Figura 54. Análisis DTA para el injerto CMC-g-GMA tipo "grafting from"

En la **Figura 55** se presenta el análisis DTA del material compuesto donde, la diferencia más apreciable es la curva de descomposición correspondiente a la CMC, teniendo 3 etapas, a 242 °C, 277 °C y finalmente, la de máxima descomposición presente a 305.3 °C. La aparición de estas curvas es debido a la presencia del ZnO en el material, esta matriz tiene una funcionalización directa sobre el anillo glucosídico, abriéndolo y dando formación a crecimiento de cadenas de GMA de diferente longitud. El comportamiento de esta descomposición se debe probablemente a las diferentes longitudes de cadena o a anillos sin funcionalizar, pero abiertos aunado al aumento de resistencia térmica que el ZnO provee, acentuando más su aparición. La curva del GMA sigue presente teniendo una descomposición máxima a 420.15 °C, la curva se ve atenuada pero probablemente es debido a la aparición de las curvas anteriores.

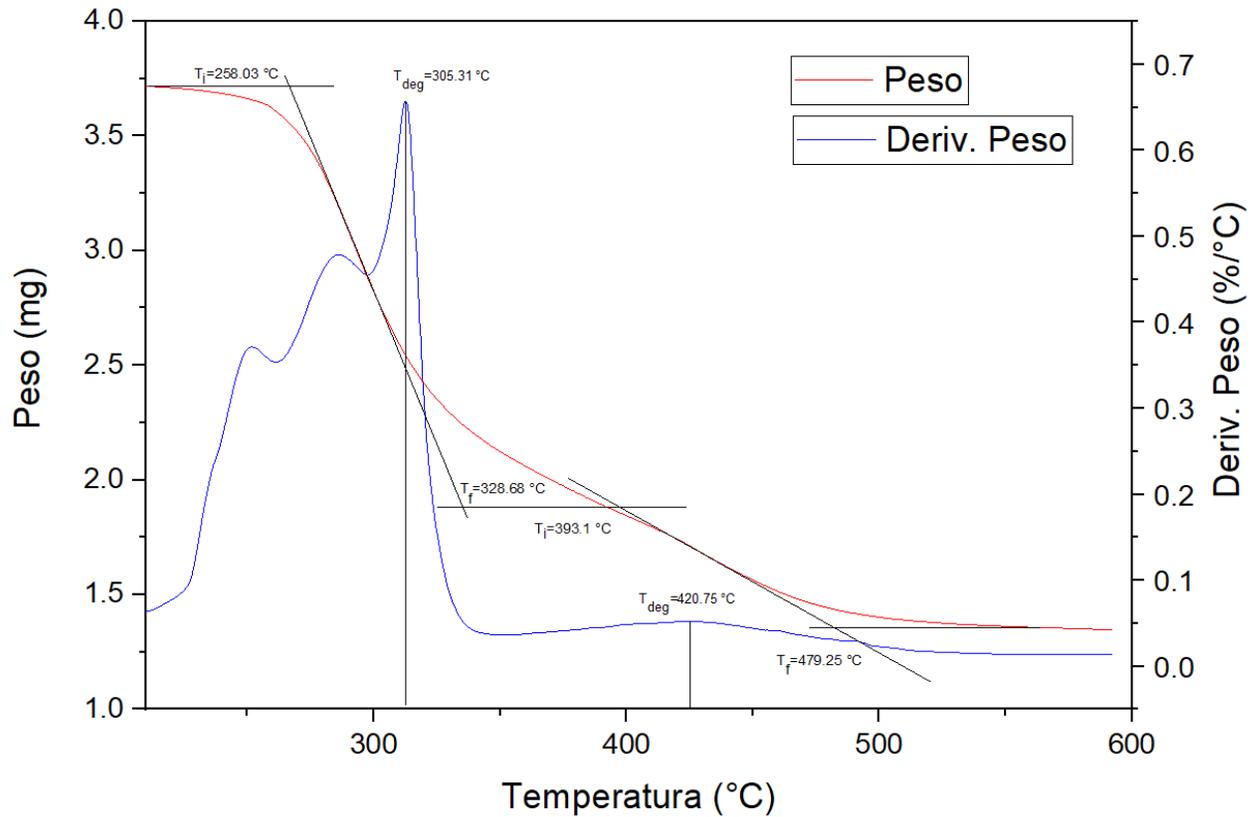


Figura 55. Análisis DTA del material compuesto "grafting from" con 0.5 % NP ZnO

6.13 Análisis de ángulo de contacto para matriz y material compuesto tipo "grafting from"

Para la prueba de ángulo de contacto, la matriz polimérica, a temperatura ambiente, fue sometida a la interacción con una gota de agua varias veces para tomar un promedio (Tabla 7).

Tabla 7. Toma de mediciones de ángulo de contacto para el material tipo "grafting from"

Experimento	Matriz Sin NP		Matriz Con NP	
	Inicio	10 min	Inicio	10 min
1	92.16	89.66	64.38	66.76
2	75.52	66.52	74.24	73.66



3	78.46	78.2	85.35	70.29
4	84.97	80.3	67.81	65.53
5	74.06	68.15	67.91	49.9
6	84.16	73.53	79.48	60.3
Promedio	81.55	76.06	73.19	64.40

Se tomaron fotos microscópicas de 15 aumentos con un Smartphone de la marca OPPO modelo Reno 7 al momento del primer contacto entre la gota y la matriz, así como 10 minutos después de haber dejado la gota en diversos puntos de los materiales (**Figura 56**).

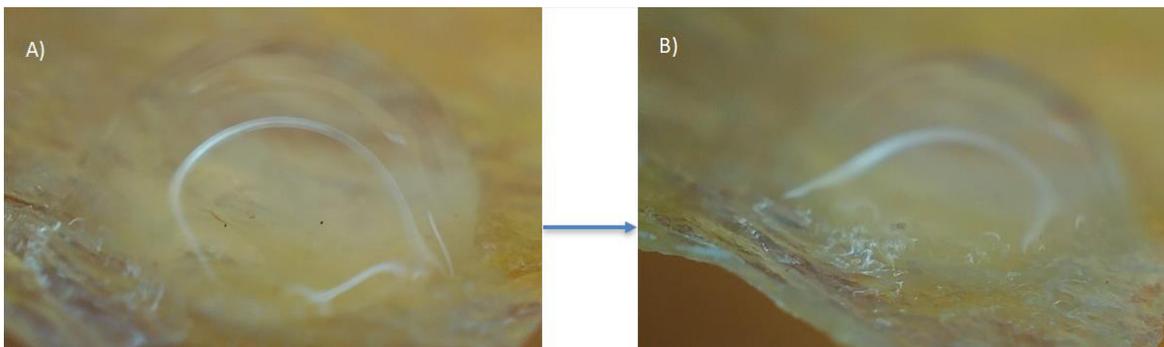


Figura 56. Interacción de la gota con la superficie a) inicial b) a los 10 minutos en la matriz "Grafting from".

Se analizaron las imágenes mediante el software "ImageJ", mediante un tratamiento de las imágenes en una escala de 32 bits y la implementación de un plugin para dar la forma al contorno de la gota e igualarlo a la circunferencia de la gota del líquido de trabajo, en este caso, agua para poder obtener los resultados descritos en la tabla anterior (**Figura 57**).

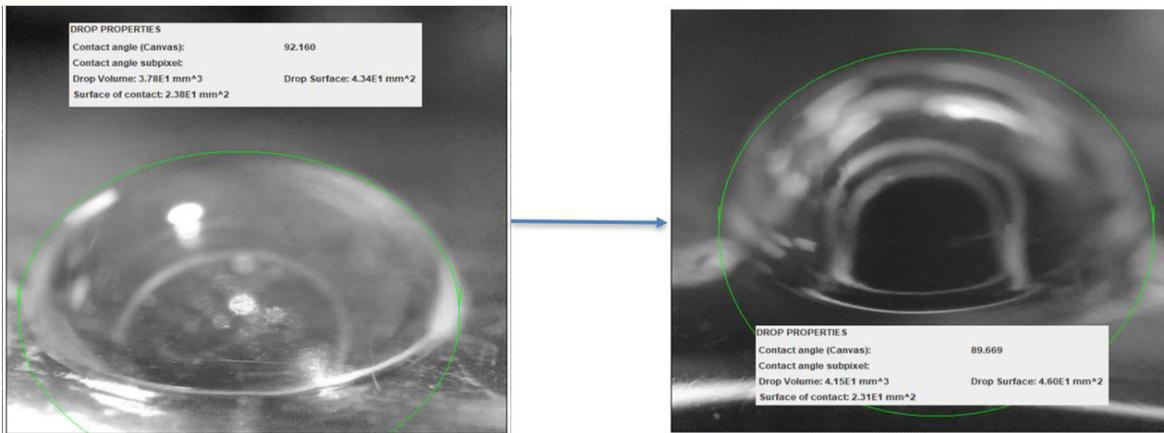


Figura 57. Análisis mediante el software ImageJ de la matriz tipo "Grafting from"

De acuerdo con el análisis en la **Tabla 7**, una vez dejada caer la gota, al primer contacto, la gota presentó un ángulo promedio de 81.55° con la superficie de la matriz polimérica presentando tendencias hidrófobas. Pasados los 10 minutos, se volvió a medir el ángulo de contacto teniendo como resultado un ángulo promedio de 76.06° , confirmando la resistencia de la película al agua, pero no comportamiento hidrófobo pues la gota se adhirió más a la superficie. Respecto al material compuesto, la gota se adhirió más a la superficie en un inicio que la prueba en la matriz, presentando un ángulo promedio de 73.19° , dando como conclusión que sería más hidrófila, pasados los 10 minutos, el comportamiento se confirmó pues la gota terminó con un ángulo de 64.4° , esto es debido a la presencia del ZnO, pues, al presentar oxígeno en su estructura, tiende a formar fuerzas hidrostáticas (puentes de H) con la gota, adhiriéndola más a la superficie.

6.14 Pruebas mecánicas para matriz y material compuesto tipo "grafting from"

6.14.1 Grosor y dureza

Para establecer un grosor promedio para los materiales, se realizaron vaciados de 30 ml de la matriz en forma líquida en cajas Petri para poder tener un control del volumen y así subsecuentemente, del grosor de las películas para pruebas posteriores. Una vez secas, se retiraron de la caja Petri y, mediante el uso de un micrómetro de escala de 0-25 mm con precisión de 0.01 mm (**Figura 58**), se realizaron mediciones en distintos puntos de las películas y material compuesto de acuerdo con la norma **NMX-E-003-SCFI-2003** como se muestra en la **Tabla 8**



Figura 58. Micrómetro 0-25 mm con precisión de 0.01 mm

Tabla 8. Mediciones de grosor para la matriz y material compuesto tipo "grafting from"

Experimento	Matriz	Material compuesto
1	0.09	0.09
2	0.11	0.13
3	0.11	0.18
4	0.11	0.13
5	0.11	0.17
6	0.13	0.1
7	0.15	0.1
8	0.15	0.12
9	0.14	0.13
10	0.13	0.12
Promedio	0.12	0.12
s	0.02	0.02

Obteniéndose que, para la matriz polimérica se el grosor de la película polimérica es de 0.12 ± 0.02 mm mientras que para el material compuesto es de 0.12 ± 0.02 mm, conservándose así, un control del grosor de los materiales justo como se esperaba, por lo que, se usó el promedio de 30 mL para películas posteriores

Para las pruebas de dureza se implementó el uso de un durómetro shore A como el que se muestra en la **Figura 59**, la forma de realizar las medidas fue mediante la indentación de la punta del



durómetro en varias zonas de la película polimérica y material compuesto por al menos un segundo hasta dar un valor constante de acuerdo con la norma **ASTM D2240**, los resultados se tienen expresados en la **Tabla 9**.



Figura 59. Durómetro SHORE A utilizado para plásticos flexibles

Tabla 9. Mediciones de dureza para la matriz y material compuesto tipo "grafting from"

Experimento	Dureza	
	Matriz	Durómetro Shore A 0-100 HB
Medición	Matriz	Matriz + 0.5 % NP ZnO
1	52	67
2	45	73
3	52	65.5
4	60	67
5	46	71.5
6	48	76
7	51	61.5
8	42	65
9	48	76
10	47.5	74
11	48.5	74
12	49	72
13	50	68
14	51.5	76
15	47.5	75.5
16	45	73
17	48	76
18	43	75
19	46	78.5
20	45.5	74



21	46	78
22	47	76
23	45	81
24	35	79
25	31	76
Promedio	46.78	73.14
s	5.51	4.89

Una vez realizadas las pruebas, se determinó que la película polimérica de CMC-g-GMA del tipo “grafting from” tiene una dureza de 46.78 ± 5.51 HA y que el material compuesto con un refuerzo de 0.5% de nanopartículas de ZnO tiene una dureza de 73.14 ± 4.89 HA, resultando en una mejora considerable de su dureza.

6.14.2 Tensión

Para las pruebas de tensión, se realizaron probetas de todos los materiales y se sometieron a pruebas de acuerdo con la NOM ISO-3167 en una máquina universal SHIMADZU. El tipo de probeta usada se observa en la **Figura 60**.

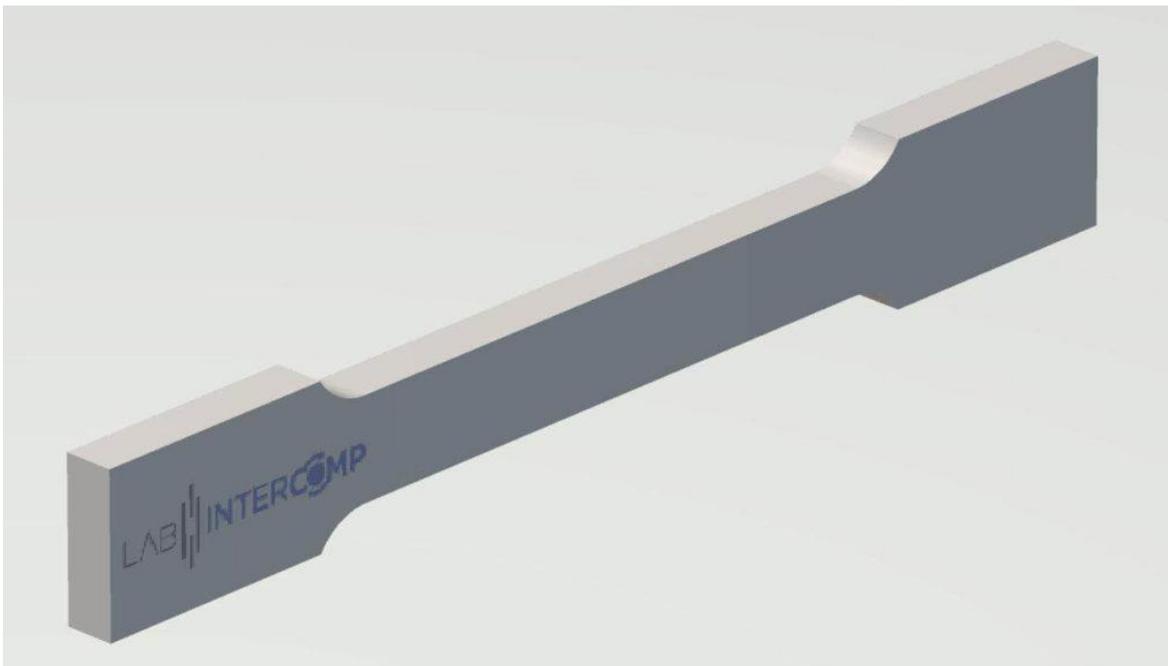


Figura 60. Probeta de ensayo multiusos tipo 2



Se realizaron 5 pruebas por tipo de probeta y se promediaron los resultados, en la **Figura 61** se muestra el blanco, hecho a partir de CMC únicamente, sin refuerzo ni funcionalización. La gráfica presenta varios puntos de fluencia debido al estiramiento entre 0.5 y 0.9 mm con fuerza aplicada de 8 N hasta continuar deformándose, esto se puede tratar como la zona elástico-plástica, llegando a un punto de rotura por una fuerza de 14.35 N, habiéndose desplazado 1.41 mm.

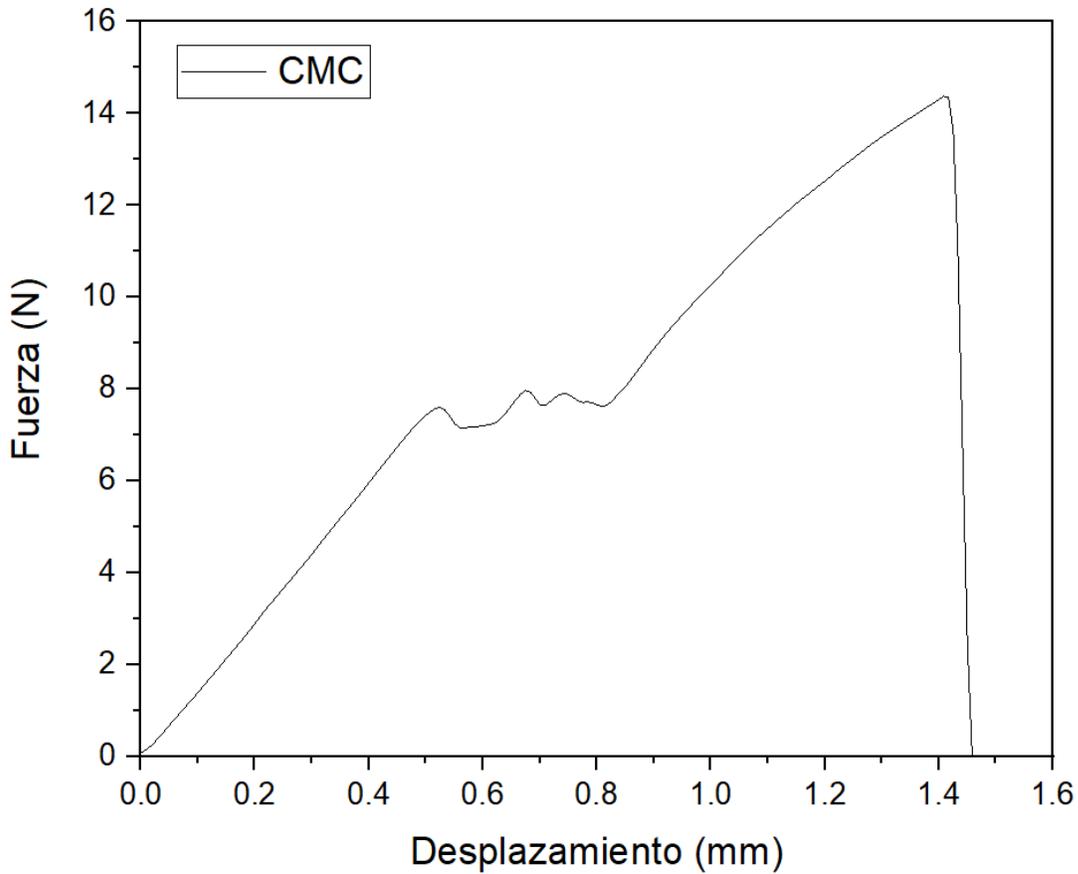


Figura 61. Gráfica de esfuerzo-deformación para el blanco de CMC

A continuación, se presenta la primera funcionalización, la apertura del anillo glucosídico o “grafting from” en la **Figura 62**.

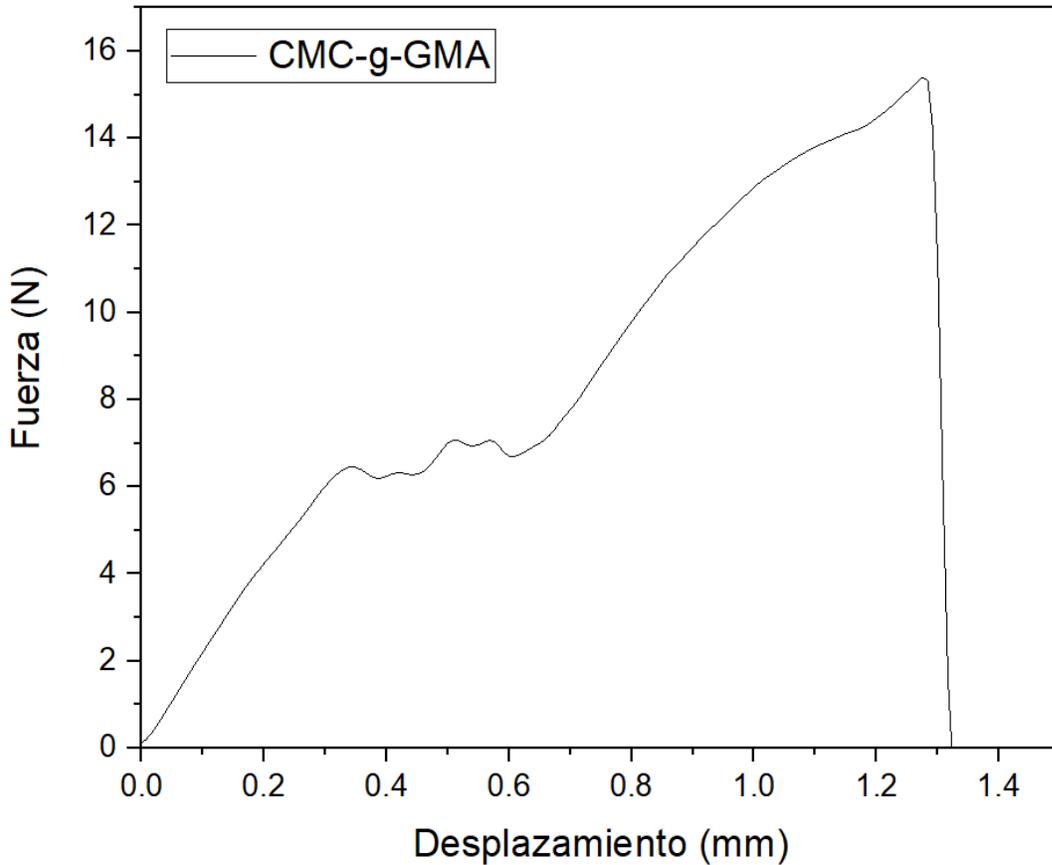


Figura 62. Gráfica de esfuerzo-deformación para la matriz tipo "grafting from"

De igual manera que la gráfica anterior, presenta varios puntos de fluencia en fuerzas aplicadas de 6.3 hasta 7 N a deformaciones entre 0.3 y 0.7 mm, finalmente llegando a la rotura a los 15.38 N aplicados, teniendo una deformación total de 1.27 mm.

Finalmente, para completar esta funcionalización, en la **Figura 63** se aprecia la curva respectiva al material compuesto tipo "grafting from" reforzado con un 0.5 % de NP de ZnO.

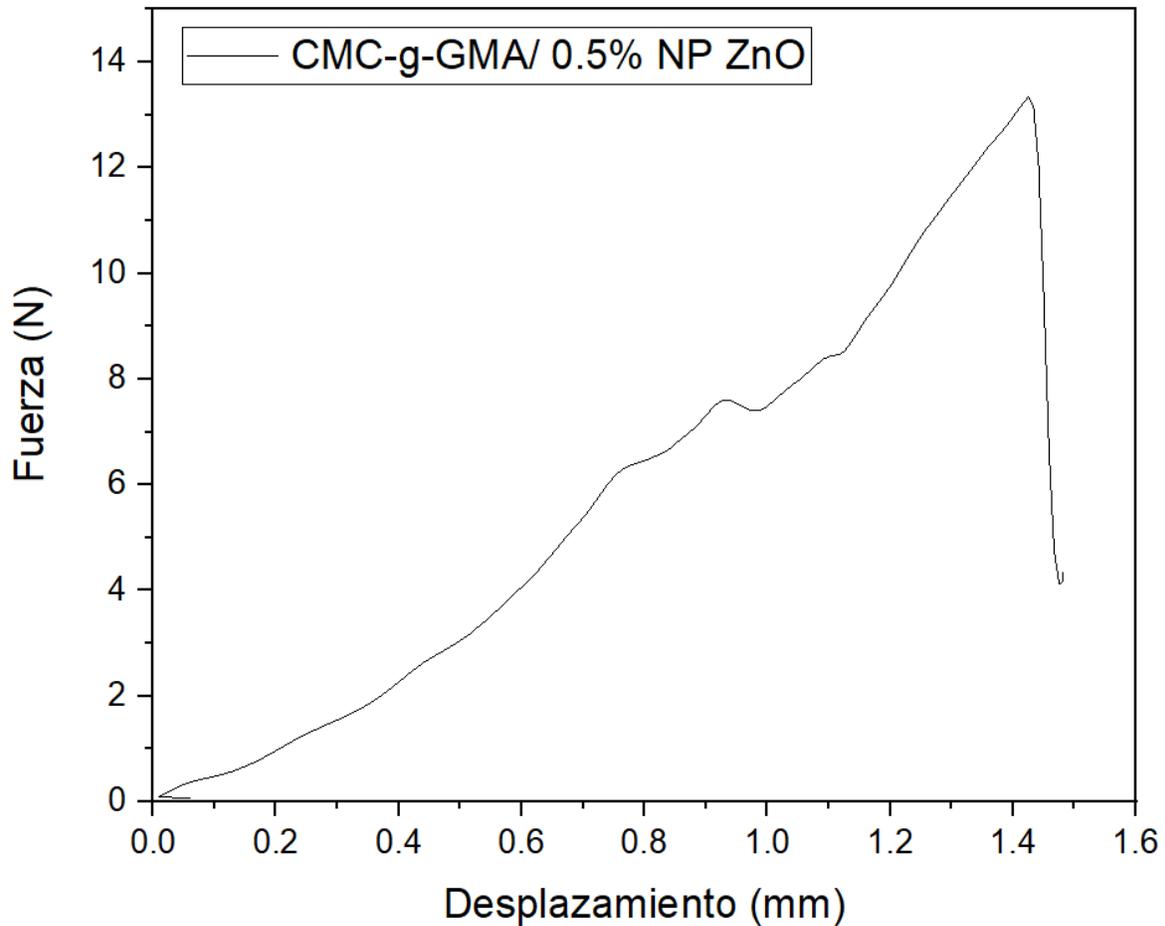


Figura 63. Gráfica esfuerzo-deformación para el material compuesto tipo "grafting from"

Para esta funcionalización, se observa que ya los puntos de fluencia variados no se observan, presentando un único punto a partir de los 6.3 N a una deformación de 0.76 mm, un promedio aproximado de su contraparte sin funcionalizar, llegando a un esfuerzo máximo de 13.36 N para romperse con una deformación de 1.42 mm.

6.15 Espectro FTIR para matriz y material compuesto tipo "grafting onto"

En el espectro ilustrado en la **Figura 64** se presenta que no hay un injerto notable en las bandas representativas a los enlaces C=O y C=C que son las que se esperarían que aparecieran en 1700 y 1637 cm^{-1} aproximadamente. Se estima que sí está presente el injerto pues, no está la banda representativa al anillo epóxido del GMA. Las bandas representativas para C=O y C=C pueden encontrarse atenuadas o sobrepuestas.

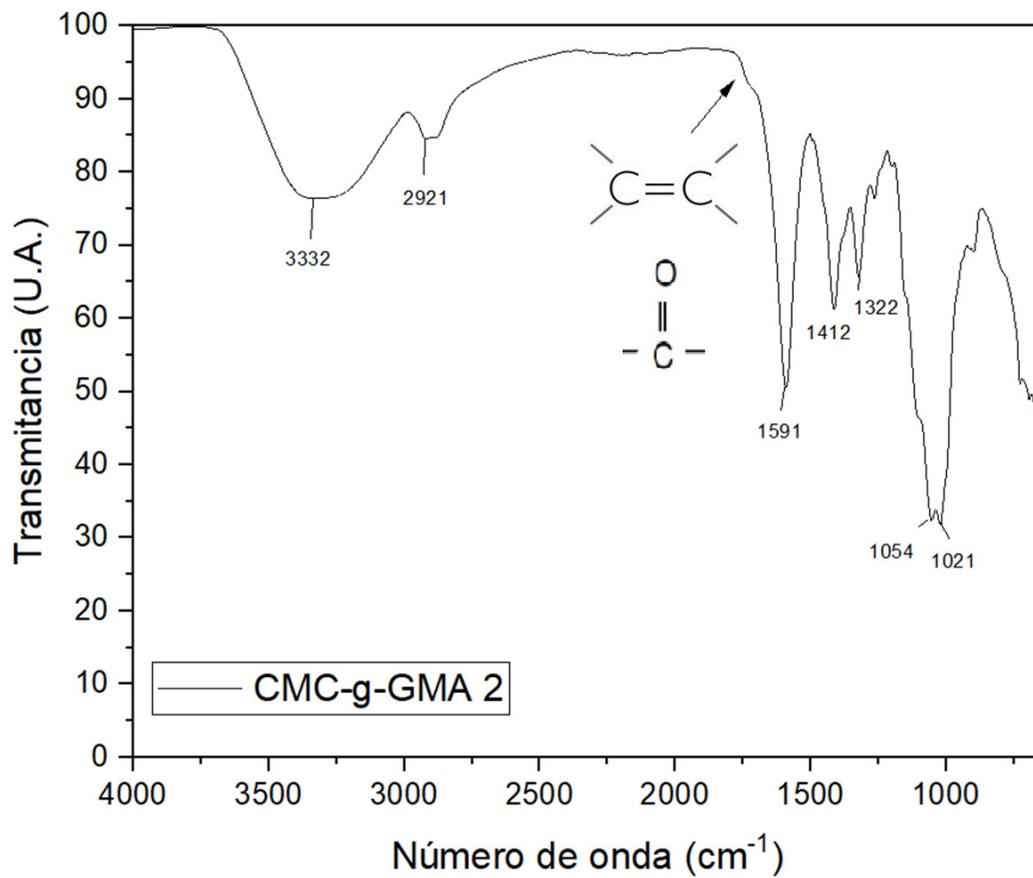


Figura 64. Espectro FTIR del injerto tipo "grafting onto"

En la **Figura 65** se muestra el espectro FTIR de la matriz polimérica reforzada como la anterior, con 0.5 % de NP de ZnO.

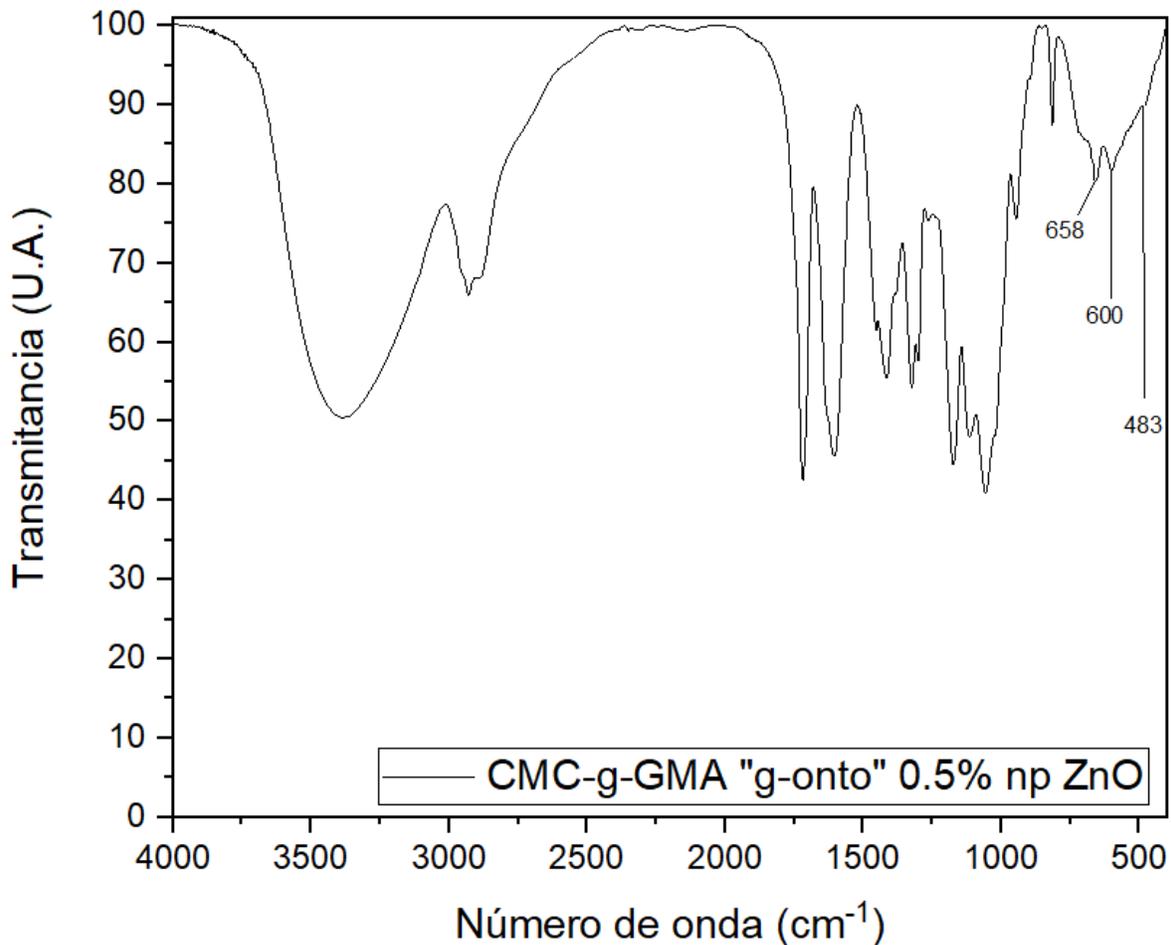


Figura 65. Espectro FTIR del material compuesto tipo "grafting onto"

De igual manera, como en la **Figura 47**, se usó la misma metodología de la implementación de una pastilla de KBr para poder observar hasta la región de los 400 cm^{-1} donde es apreciable el ZnO. Se observan las tres señales características del ZnO, la primera, en 483 cm^{-1} , representa la interacción Zn-Zn, menos probable debido a la separación de las nanopartículas durante la preparación para la deposición en la matriz, mientras que, en 600 y 658 cm^{-1} se muestran las señales correspondientes a la interacción Zn-O [83][84] por lo que, en ambos casos, hubo una correcta incorporación de las nanopartículas.

6.16 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para matriz y material compuesto tipo "grafting onto"

Al igual que con el caso anterior, se realizó una microscopía electrónica de barrido de un corte transversal del material compuesto. En la **Figura 66** se muestra dicha micrografía, donde A) representa el corte a 1 kx y B) una sección de dicho corte a 10 kx . Se observa que la adición del GMA



a la estructura de CMC modificó nuevamente su apariencia, de ser una superficie continua en todos los puntos como su precursor la CMC o totalmente porosa como el injerto anterior, se dio lugar ahora a una superficie rugosa, esto debido a que las modificaciones con GMA no afectaron directamente al anillo glucosídico. Otro motivo que da lugar a esta formación de poros puede ser debido a que, al no estar fomentando crecimientos excesivos de cadena como en la polimerización por radicales libres implementada en el injerto anterior, el impedimento estérico en las estructuras no de lugar a la formación de dichos poros. Así mismo, las regiones o puntos blancos, en conjunto con el análisis EDX, confirman la presencia del Zn embebido en la matriz. (Figura 67)

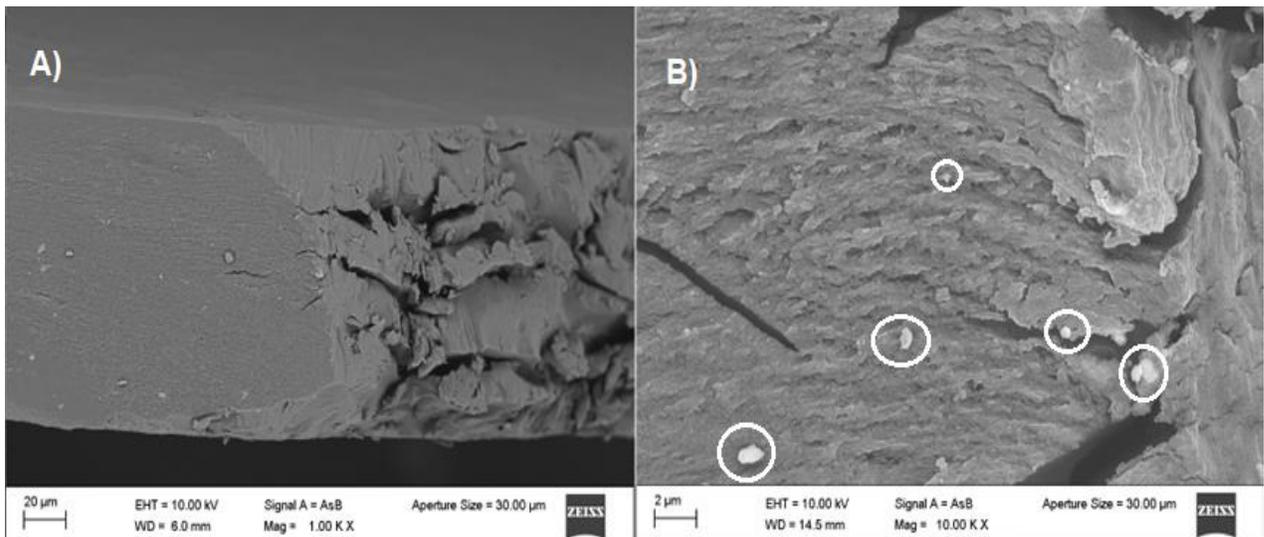
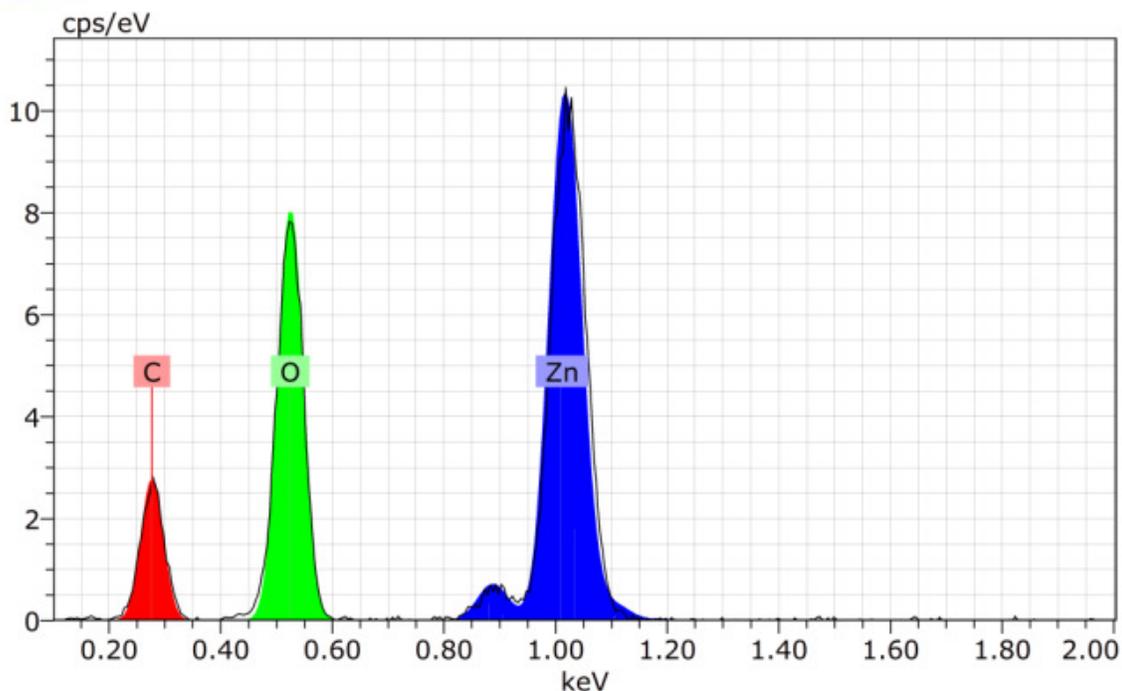


Figura 66. Micrografía SEM del material compuesto "grafting onto"



Spectrum:

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	19.89	18.44	34.01	10.29
Oxygen	K-series	39.58	36.71	50.81	16.62
Zinc	L-series	48.35	44.85	15.19	9.00
Total:		107.82	100.00	100.00	

Figura 67. Análisis EDX del material compuesto "grafting onto"

6.17 Espectro de RMN de ^{13}C de la matriz "grafting onto"

En la **Figura 68** se muestra el espectro de RMN representativo del injerto "grafting onto" donde se pueden apreciar las señales representativas de la CMC tal y como en el análisis anterior, así como algunas señales adicionales que se atribuyen al GMA. La identificación y elucidación de señales del GMA se tienen reportadas [85]. De acuerdo con la estructura propuesta anteriormente y que está adjunta en el espectro, se estima que la señal del C9 y C10 hayan sufrido cambios pues sus ambientes químicos debieron modificarse al fomentarse el injerto.

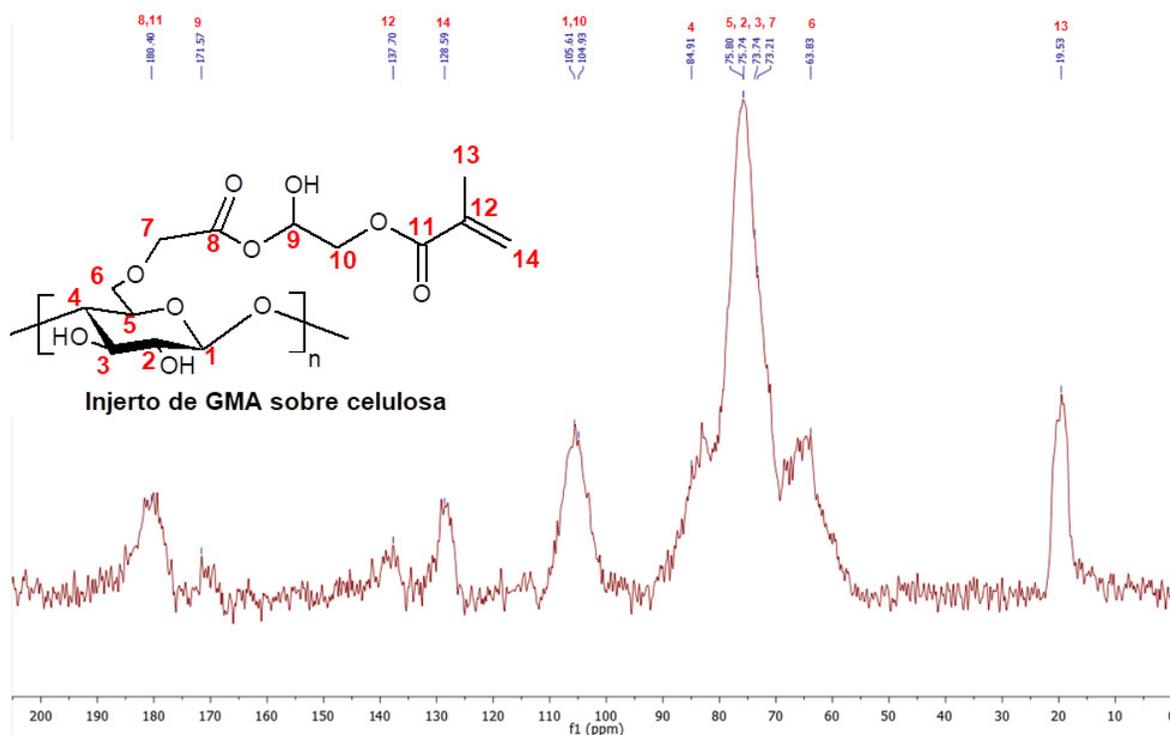


Figura 68. Espectro de RMN de ^{13}C para la matriz "grafting onto"

Iniciando con las señales ya conocidas de la CMC, se tiene la del C1 ubicada a $\delta = 105.61$ ppm, los C2 y C3 no se modificaron esta vez, por lo que su señal se encuentra en $\delta = 73.74$ y 75.74 ppm respectivamente, el C4 se encuentra a un aproximado de $\delta = 84.91$ ppm no muy separado del ambiente químico del anillo. El C5 se encuentra influenciado por el ambiente químico perteneciente al anillo y la cadena adyacente por lo que su desplazamiento está en $\delta = 75.8$ ppm, la señal proveniente del C6 está en $\delta = 63.83$ debido a su interacción con el grupo éter, el C7 ya se trató que es la señal que deriva de su vecino, C8, la cual recibe fuerte interacción de sus vecinos, desapantallándolo, dando lugar a la señal en $\delta = 73.21$ ppm mientras que el C8 conserva su señal característica en $\delta = 180.4$ ppm. Los C9 y C10, pertenecientes a lo que solía ser el anillo epoxi, han sido modificados, teniendo ambientes más reconocibles a carbonos alifáticos, el C9 comparte señal de $\delta = 105.61$ mientras que su vecino, en $\delta = 104.93$ ppm. El C11 es un carbonilo, por lo que su señal se comparte con el C8 en $\delta = 180.4$, Los C12 y C14, son los pertenecientes a un alqueno, marcados con $\delta = 137.7$ y 128.59 ppm respectivamente mientras que, finalmente, el C13, al ser un metilo, es la señal de menor desplazamiento, encontrándose en $\delta = 19.53$ ppm.



6.18 Análisis termogravimétrico para matriz y material compuesto tipo "grafting onto"

Para el injerto "grafting onto", se observan las mismas curvas de descomposición mostradas en la **Figura 69** con la diferencia de que en la curva de descomposición del GMA, la descomposición no es tan acentuada, siendo únicamente una pérdida de 5.32% en masa, esto es debido a que, al no haber presencia del anillo epoxy en este injerto, los componentes resultantes de la descomposición son más volátiles y puede que se hayan superpuesto con la curva de degradación de la CMC.

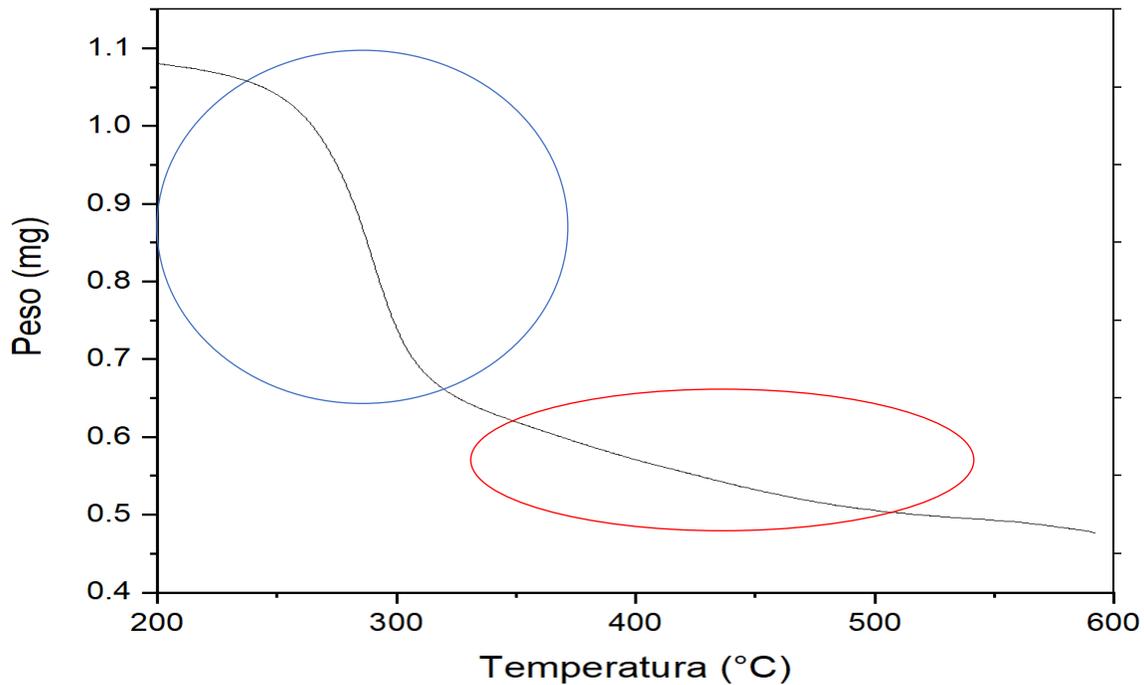


Figura 69. Análisis TGA de la matriz tipo "grafting onto"

Las temperaturas de descomposición que se elucidan del análisis DTA mostrado en la **Figura 70**, aun así, corresponden a las reportadas siendo de 289.5 °C para la CMC y 424.91 °C respectivamente.

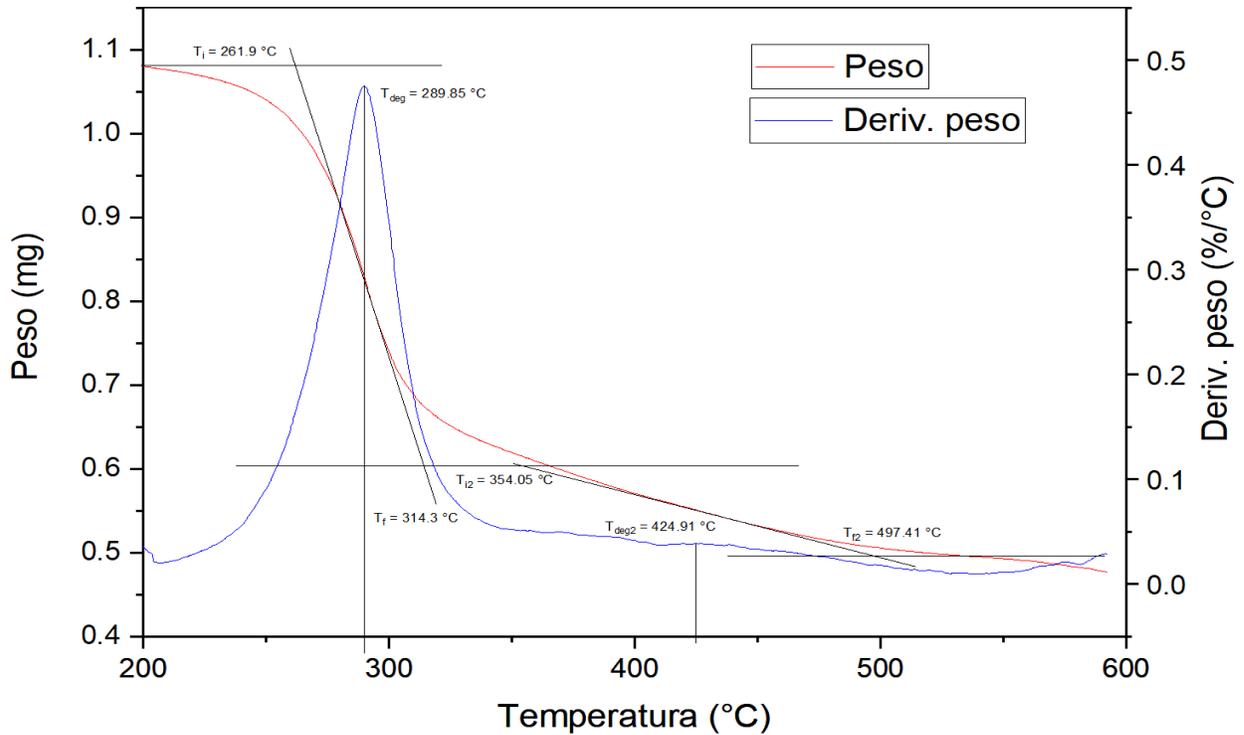


Figura 70. Análisis DTA de la matriz tipo "grafting onto"

Así mismo, en la **Figura 71** se presenta el análisis DTA del material compuesto de la matriz "grafting onto" con un 0.5 % de nanopartículas de ZnO. Se pueden observar nuevamente dos curvas marcadas, la primera correspondiente a la descomposición de la CMC en una sola etapa con una temperatura máxima de degradación de 283.5 °C, no muy diferente a la matriz sin refuerzo. Mientras que la segunda curva, referente al GMA, presenta un aumento en el tamaño, esto es debido a que el ZnO añade resistencia térmica a la matriz por lo que la descomposición del GMA comienza después, acentuándose más la segunda curva.

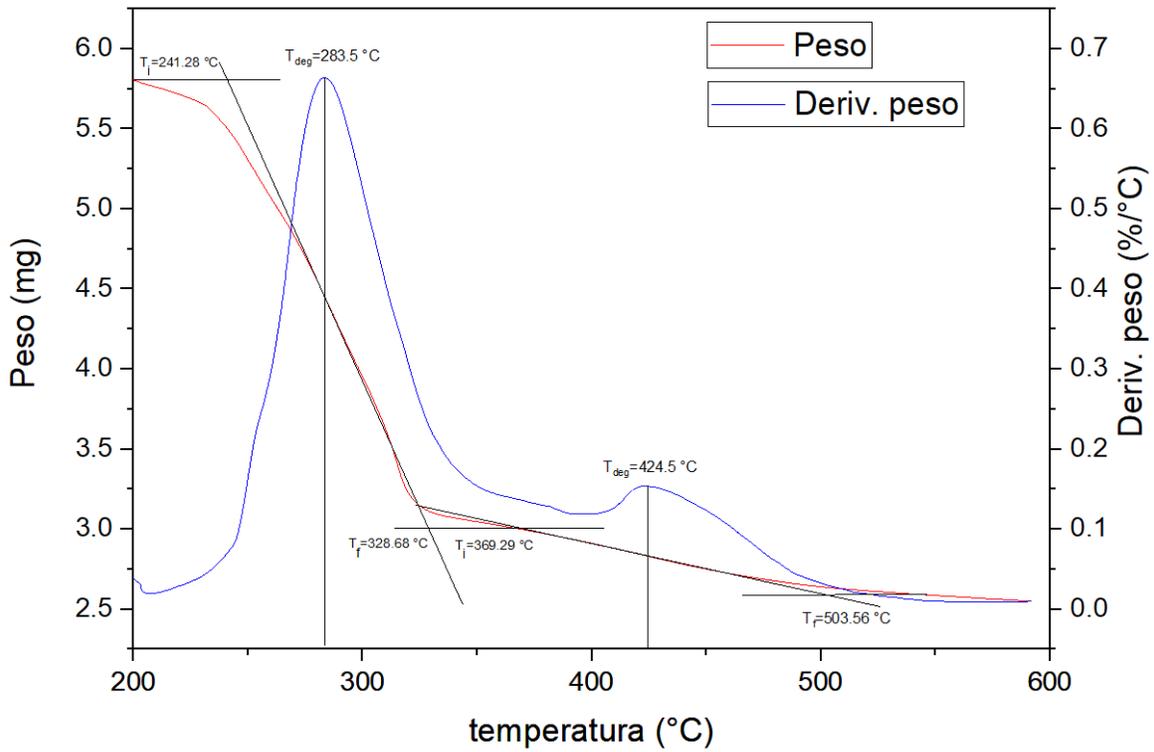


Figura 71. Análisis DTA del material compuesto tipo "grafting onto"

6.19 Análisis del ángulo de contacto para matriz y material compuesto tipo "grafting onto"

De igual manera que con la matriz anterior, se realizó la misma recolección de una gota de agua sobre la matriz polimérica A) al inicio y B) 10 minutos después como se muestra en la **Figura 72**.

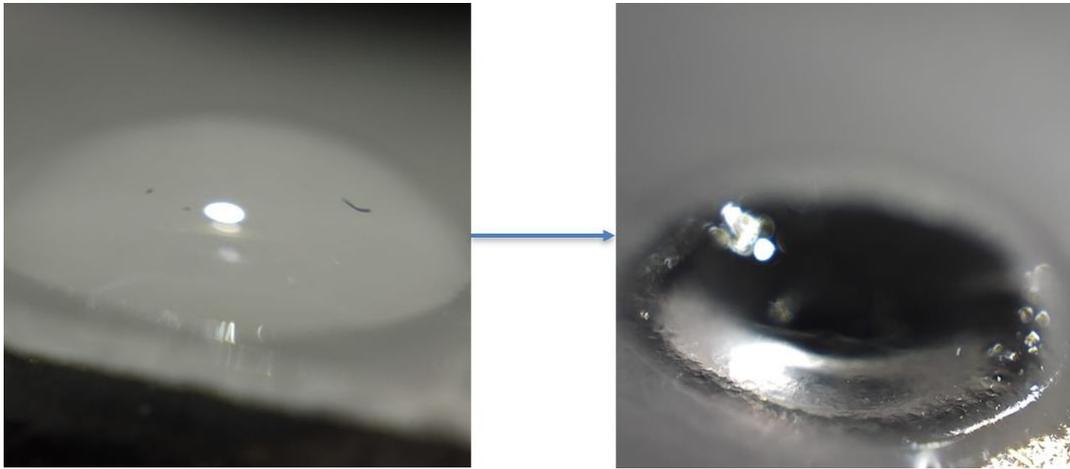


Figura 72. Fotografías de la interacción de la gota de agua con la matriz polimérica tipo "Grafting onto"

Aquí es totalmente apreciable que la superficie de la película absorbe por completo la gota dejando una especie de hueco por lo que el análisis a este material sería despreciable pues la superficie es completamente hidrófila. A continuación, se muestra el análisis a través del material compuesto en la **Figura 73**.

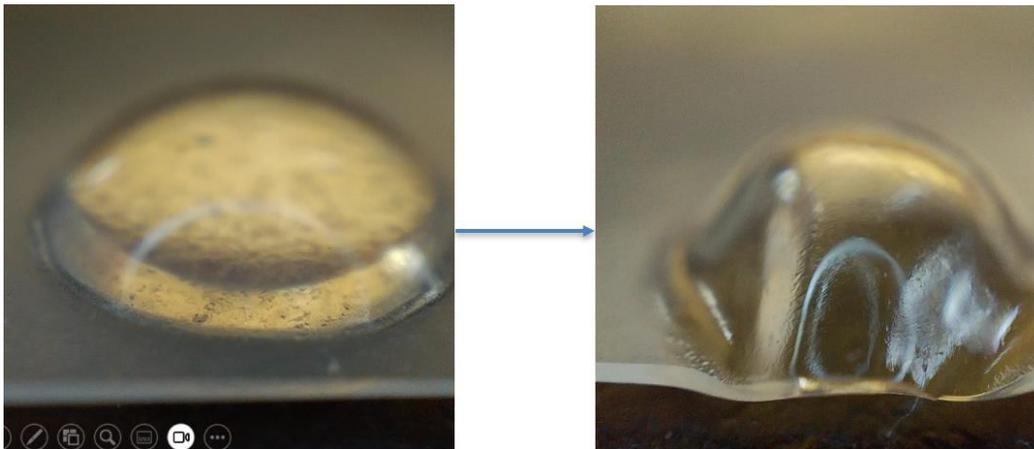


Figura 73. Fotografías de la interacción de la gota de agua con el material compuesto tipo "Grafting onto"

En este caso, la gota se absorbe completamente, generando una deformación en el material. Lo que se observa es que, a pesar de estos comportamientos, la película tiende a resistir el ataque del agua, generando una marca, pero poco a poco regresando a su posición original como se muestra en la **Figura 74**. Debido a esto, se considera que los materiales de este tipo de injerto son hidrófilos, posiblemente debido a que el anillo de la celulosa no fue alterado como en el injerto anterior, dando lugar a la presencia de grupos OH, causando una disolución e interacción más fuerte con el agua.

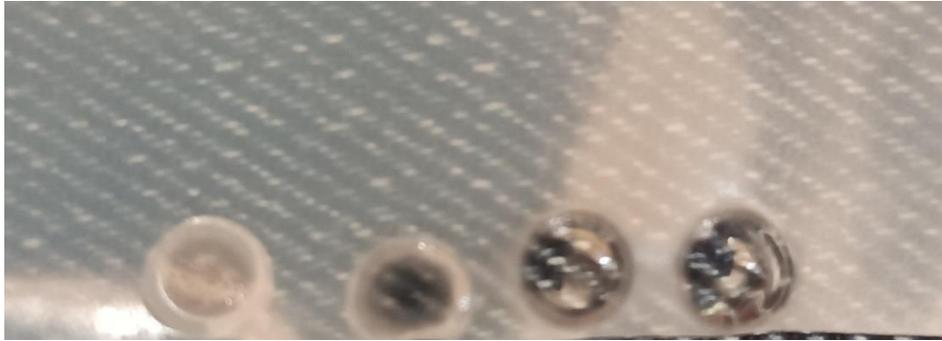


Figura 74. Marcas en la matriz debido a la interacción con la gota de agua

6.20 Pruebas mecánicas para matriz y material compuesto tipo “grafting onto”

6.20.1 Grosor y dureza

De igual manera que con el material anterior, se realizaron las mediciones de grosor (**Tabla 10**) y de dureza (**Tabla 11**)

Tabla 10. Mediciones de grosor para la matriz y material tipo "grafting onto"

Experimento	Matriz	Material compuesto
71	0.19	0.29
2	0.29	0.29
3	0.3	0.39
4	0.3	0.38
5	0.27	0.35
6	0.25	0.24
7	0.22	0.23
8	0.23	0.23
9	0.23	0.27
10	0.3	0.3
Promedio	0.25	0.29
s	0.03	0.05

Obteniéndose que, para la matriz polimérica se el grosor de la película polimérica es de 0.25 ± 0.03 mm mientras que para el material compuesto es de 0.29 ± 0.05 mm, conservándose así, un control del grosor de los materiales justo como se esperaba, por lo que, se usó el promedio de 30 ml para películas posteriores



Tabla 11. Mediciones de dureza para la matriz y material compuesto tipo "grafting onto"

Experimento	Dureza	Durómetro Shore A
Medición	Matriz	Matriz + 0.5 % NP ZnO
1	80.5	85.5
2	78	86.5
3	78.5	84.5
4	76.5	86
5	85	87
6	81.5	88
7	75.5	89
8	88	86.5
9	78	88
10	79	84.5
11	77	86
12	79	89
13	77	86.5
14	86	88
15	79	84.5
16	74.5	86
17	73	89
18	73	88.5
19	71	90.5
20	76.5	86
21	82.5	83
22	83.5	84.5
23	78	92
24	78.5	93.5
25	76	96
Promedio	78.6	87.54
s	4.10	3.01

Para las pruebas de dureza se implementó el uso de un durómetro shore A como el que se muestra en la **Figura 59**, la forma de realizar las medidas fue mediante la indentación de la punta del durómetro en varias zonas de la película polimérica y material compuesto por al menos un segundo hasta dar un valor constante.

Una vez realizadas las pruebas, se determinó que la película polimérica de CMC-g-GMA del tipo "grafting onto" tiene una dureza de 78.6 ± 4.1 HA y que el material compuesto con un refuerzo de 0.5% de nanopartículas de ZnO tiene una dureza de 87.54 ± 3.01 HA, resultando en una mejora



considerable de su dureza y, en contraste con el material tipo "grafting from", es más duro, esto es debido a la forma de modificación, pues en el primero, la modificación estructural del anillo glucosídico pudo causar un debilitamiento de la estructura en general, aunado a la forma porosa que esta tiene, mientras que la matriz tipo "grafting onto" presenta una modificación únicamente en su parte externa, teniendo la cadena principal intacta. (Ver **Esquema 1 y 2** referidos en la parte de metodología).

6.20.2 Tensión

Así como para la funcionalización anterior, se mostrarán a continuación las gráficas de tensión referentes al injerto tipo "grafting onto" y su respectivo material compuesto con 0.5% de NP's de ZnO. Como inicio, se tiene la gráfica perteneciente a la funcionalización sin refuerzo en la **Figura 75**

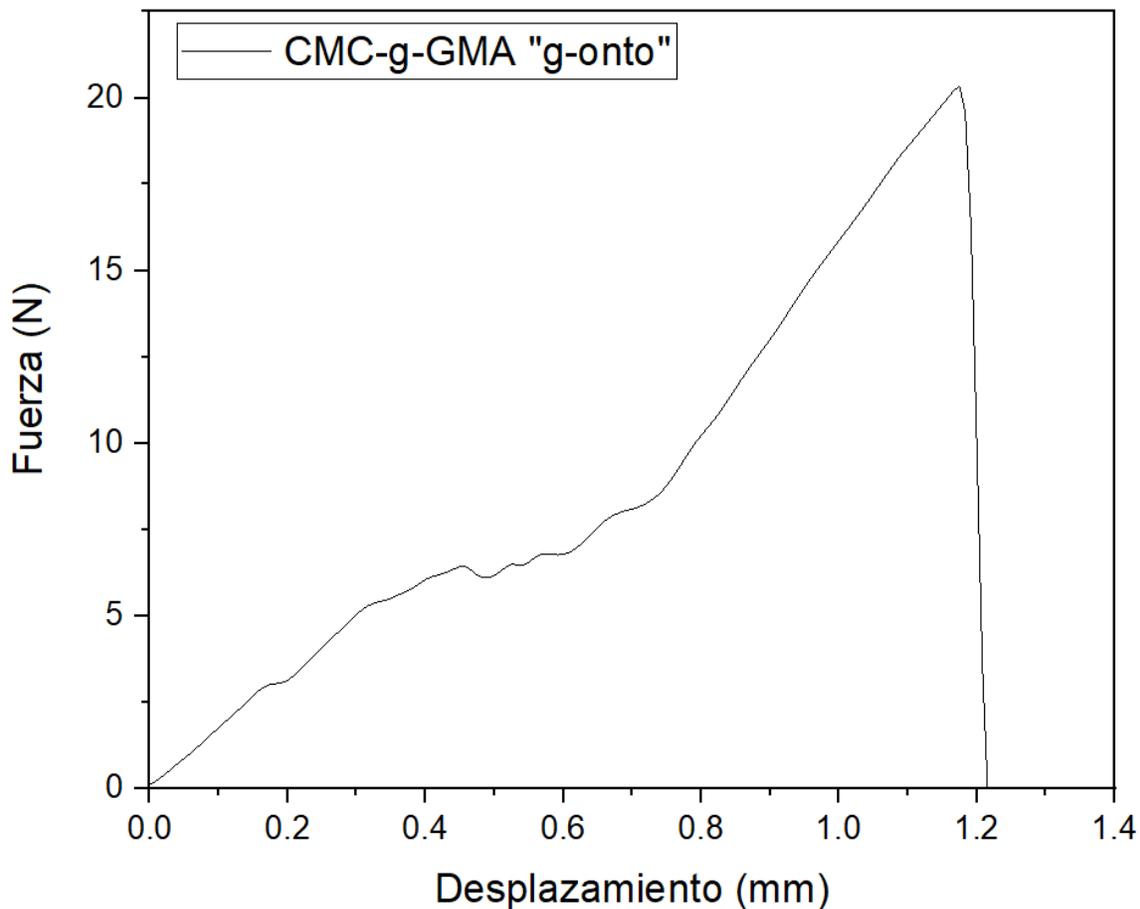


Figura 75. Gráfica esfuerzo-deformación para la matriz polimérica tipo "grafting onto"

Se observa, como en la **Figura 76** una serie de puntos de fluencia a partir de la deformación a 0.45 mm con una fuerza aplicada de 6.4 N. Después de eso, se observa una deformación y aumento de



fuerza considerable llegando hasta un punto de quiebre en 1.17 mm de deformación con una fuerza de 20.3 N.

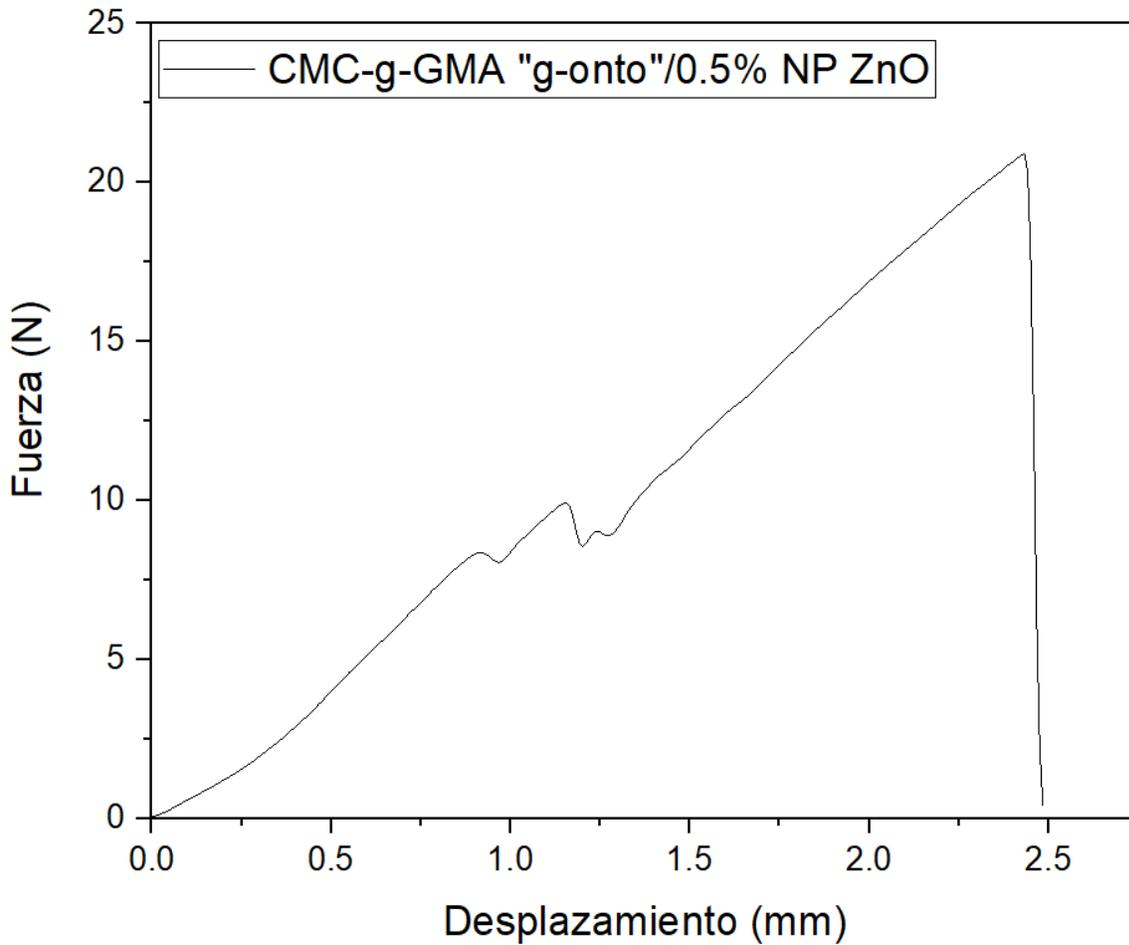


Figura 76. Gráfica esfuerzo-deformación para el material compuesto tipo "grafting onto"

Al igual que la gráfica anterior, se pueden observar varios puntos de fluencia, siendo el central y máximo a 1.15 mm de deformación con una fuerza de 10 N, a partir de eso, se tuvo un estiramiento total de 2.42 mm, más del doble hasta su fractura a una fuerza aplicada de 21N. Prácticamente proporcional.

6.21 Difracción de Rayos X para ZnO

La caracterización estructural se hizo mediante difracción de rayos X, con la finalidad de corroborar que la síntesis se había llevado de manera adecuada y que efectivamente se obtuvieron



nanopartículas de óxido de zinc. Así mismo, se determinó su nivel de pureza, la fase cristalina obtenida y se calculó el tamaño de cristal.

Las nanopartículas de ZnO mostraron el patrón conocido de DRX de la fase hexagonal de la estructura de wurtzita, que, de acuerdo con lo reportado en la literatura, el patrón DRX mostró picos a un valor de 2θ de 31.83 (100), 34.38 (002), 36.22 (101), 47.62 (102), 56.62 (110), 62.86 (103), 66.42 (200), 67.98 (112), 69.2 (201), 72.49 (004), y 77.02 (022) [56]. El cual se muestra en la **Figura 77**.

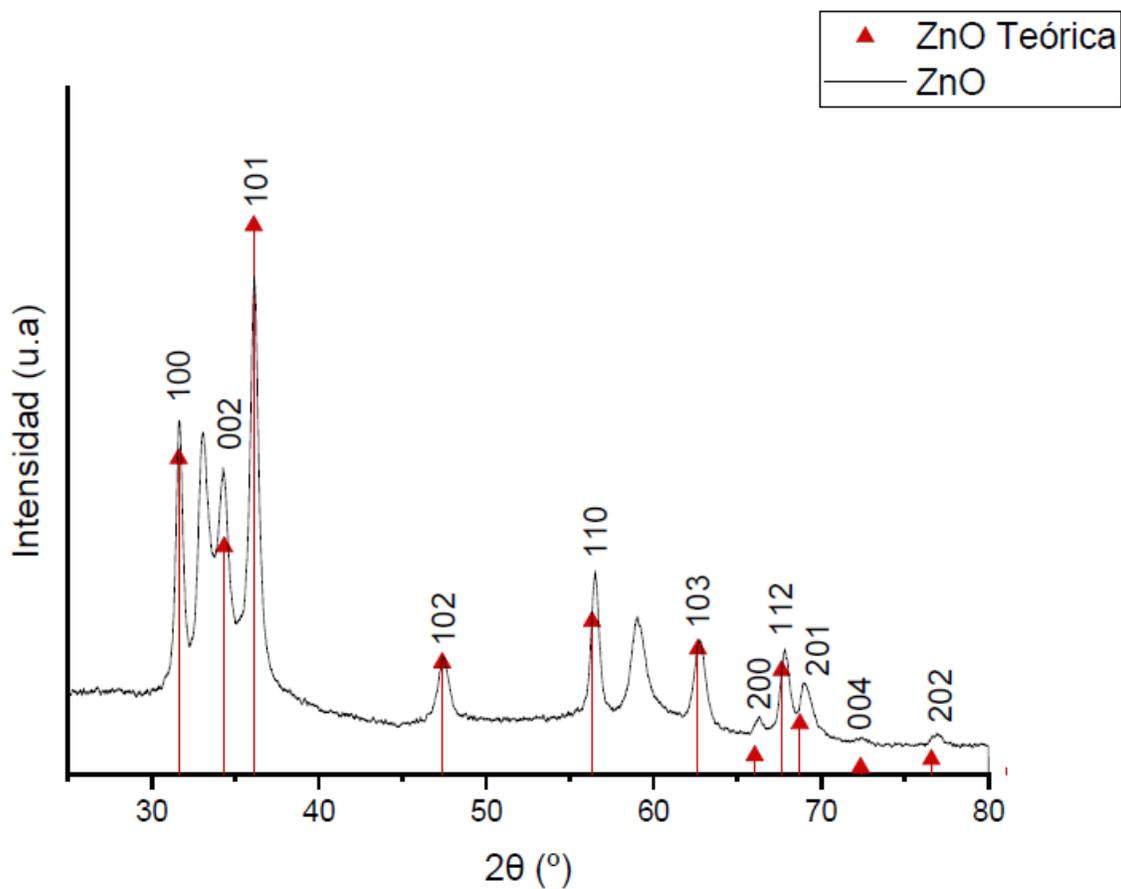


Figura 77. Difractograma XRD de las NP's de ZnO sintetizadas vía sol-gel

El pico de mayor intensidad es el que corresponde al plano (101), utilizando este dato se calcularon las distancias interplanares las cuales calculamos aplicando la ley de Bragg.

Los parámetros de red reticulares dieron como resultado $a = 3.1992 \text{ \AA}$, $c = 5.1987 \text{ \AA}$, y $c/a = 1.625$. En el programa Diamond se encuentran los valores teóricos para la fase cristalina de Wurtzita hexagonal de los parámetros de red reticulares $a = 3.2493 \text{ \AA}$, $c = 5.2057 \text{ \AA}$, y $c/a = 1.6062$. Se pueden afirmar que los valores calculados de la síntesis de la muestra de np-ZnO presentan un alto



porcentaje de concordancia con relación a los teóricos que se encuentran en la ficha JS PDF#79-0208, confirmando la correcta fase cristalina y el alto grado de pureza del material.

A partir de la difracción de rayos X es posible determinar el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer (**Ec.5.2**).

El valor de β (Full Width at Half Maximum), es el valor que se toma de la anchura a la mitad de la altura del pico máximo en el eje 2θ grados del patrón de difracción. En este caso, se utiliza el del plano (101) que es el pico más intenso y se encuentra en un valor de 2θ de 36.48° y su valor es 0.7450, sustituyendo los valores se tiene que:

$$D = \frac{(0.94)(1.5406)}{0.7450 \cos 18.24} = 2.37 \text{ nm}$$

Teniendo así, un diámetro promedio de 2.37 nm, confirmando así, que se tienen efectivamente nanopartículas de ZnO con dimensiones nanométricas (0-100 nm).

6.22 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa para ZnO

Se usó la técnica de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa y se estimó del espectro de absorción y el coeficiente de absorción de la muestra para cada longitud de onda y se generó una gráfica de $(F(R)hv)^2$ vs $(\lambda\nu)$ para la estimación de la energía de banda prohibida conforme al modelo de Kubelka-Munk (**Ec. 8**) para el cual se obtuvo el siguiente valor $E_{gap} = 3.16\text{eV}$, que se presenta en la **Figura 78** la disminución en el valor con respecto a lo reportado en la literatura indica que el tamaño de partícula es menor al reportado [89].

Una vez calculados los parámetros mencionados arriba a partir de los datos de reflectancia y longitud de onda de las gráficas originales, se grafica la función de KM contra los valores de energía.

Posteriormente, se realiza un acercamiento a la curva resultante en el punto donde comience el primer punto máximo.

A partir de esa curva, se traza una línea tangente que corte hasta el eje X, de energía. El punto que toque la línea se define como el valor de energía de bandgap para la muestra

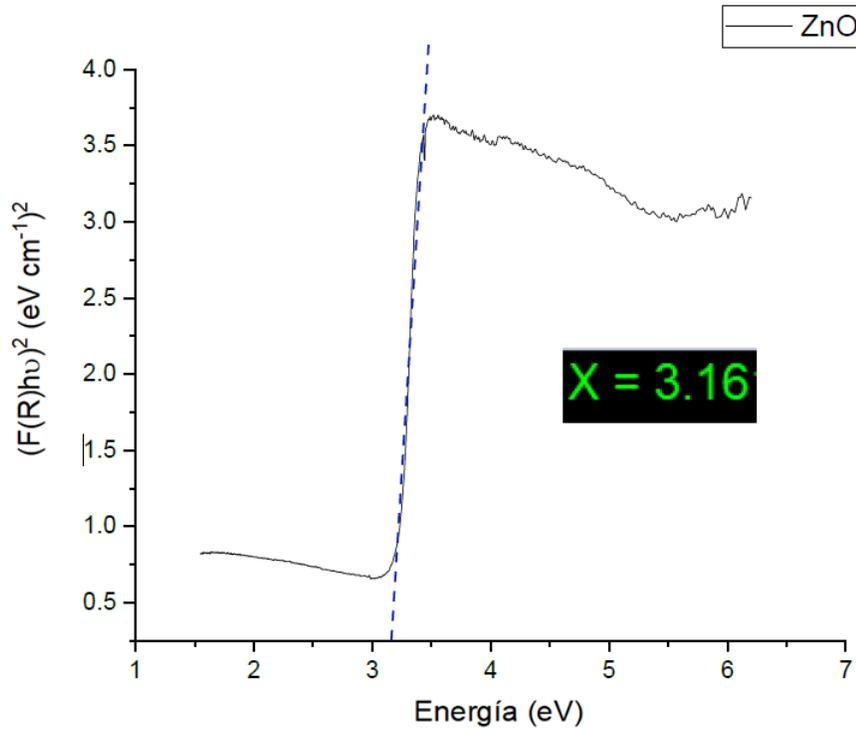


Figura 78. Espectro UV-Vis para las NP's de ZnO

La energía de banda prohibida es influenciada por varios factores de las nanopartículas como la morfología, el tamaño de partícula, composición y la presencia de defectos (vacancias de oxígeno).

6.23 Espectroscopía FTIR ZnO

Se recurrió a la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar a ZnO. Ésta se llevó a cabo en pastillas de KBr ya que permiten visualizar la parte del espectro que va desde 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} y el ZnO presenta señales entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, su pico característico del enlace Zn-O, utilizando MeOH para dispersarlas [90].

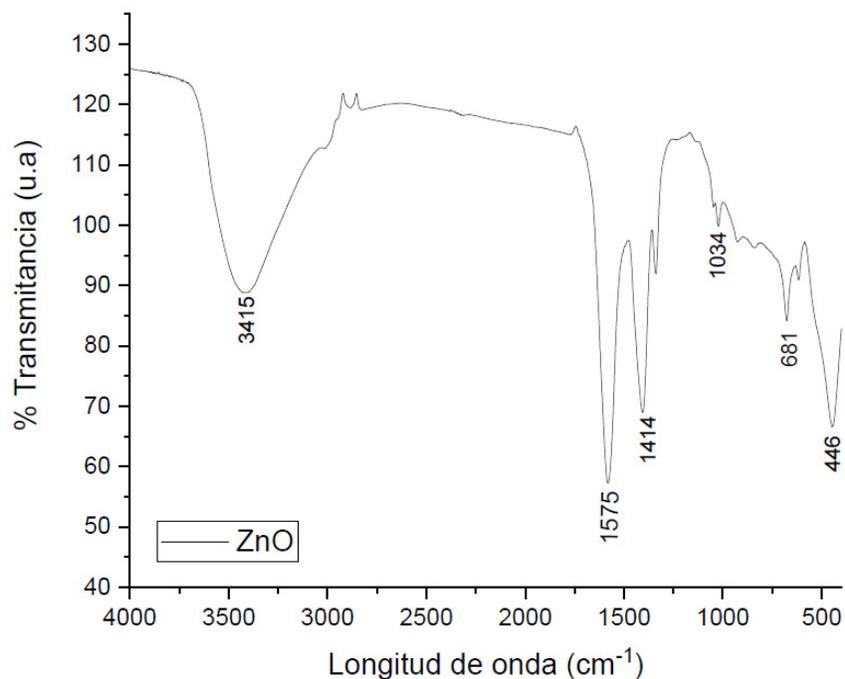


Figura 79. Espectro FTIR de la muestra de NP's de ZnO mediante método KBr

En el espectro se observa un pico en 446 cm^{-1} perteneciente a la banda de estiramiento del enlace Zn-O, la señal en 681 cm^{-1} pertenece al enlace Zn-Zn y corresponde a la coordinación tetraédrica del Zn. La señal en 1034 cm^{-1} , y pertenece a un enlace C-O de un alcohol primario, en este caso, etanol. 1414 cm^{-1} y 1575 cm^{-1} se deben a vibraciones de estiramientos simétricos y asimétricos C=O probablemente de precursor acetato de zinc, por último, el pico ancho débil en 3415 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento, de tensión de los grupos O-H no enlazados químicamente presentes en la muestra, esto debido a que no fue totalmente secada y a que contiene residuos del etanol con el que fue lavado. La **Figura 79** muestra el espectro Infrarrojo para la muestra ZnO [91],[92].

Los resultados confirmaron que la muestra de ZnO obtenida vía sol-gel contiene óxido de zinc.

6.24 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para ZnO

Los análisis se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (FE-SEM), marca Zeiss, modelo Sigma HD VP, con un detector AsB (detector de electrones retrodispersos de ángulo selecto), utilizando voltajes de aceleración de entre 5 y 15 kV (la gran mayoría a 10 kV). Las



muestras, en forma de película se recubrieron con oro mediante la técnica de sputtering para reducir problemas asociados a carga electrostática producida por acumulación de electrones en la superficie de la muestra durante el análisis.

El SEM se muestra a continuación en una micrografía de 10 kx en la **Figura 80**, donde se observa que el el ZnO tiende a tener formas esféricas aglomeradas en granos más grandes, esto se debe probablemente a una falta de molienda del material recién sintetizado.

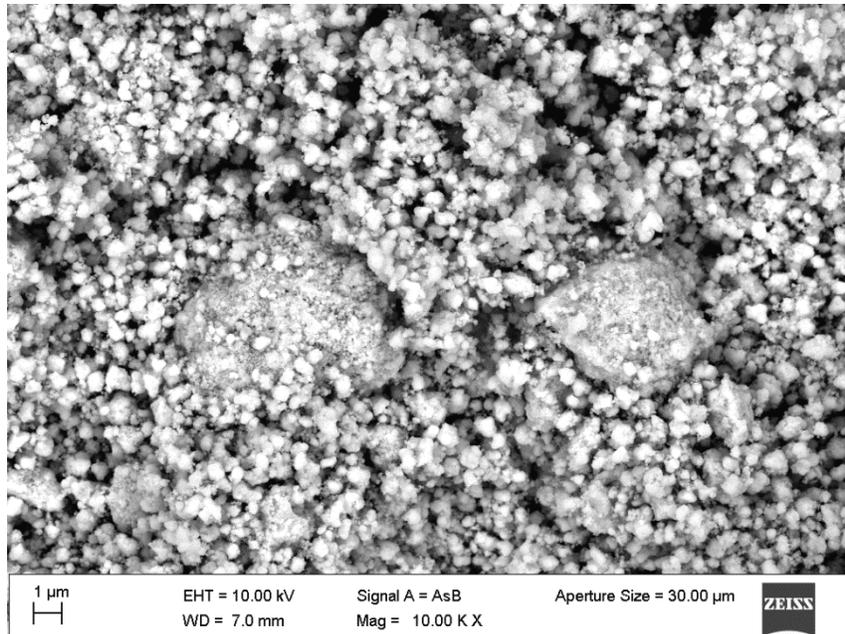


Figura 80. Micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO a 10k aumentos

Mediante un acercamiento, se pudo observar con más detalle la morfología de las nanopartículas las cuales, en su mayoría, tienen entre formas esféricas a elipsoidales aglomeradas, esto se observa en la micrografía a 100 kx representada en la **Figura 81**.

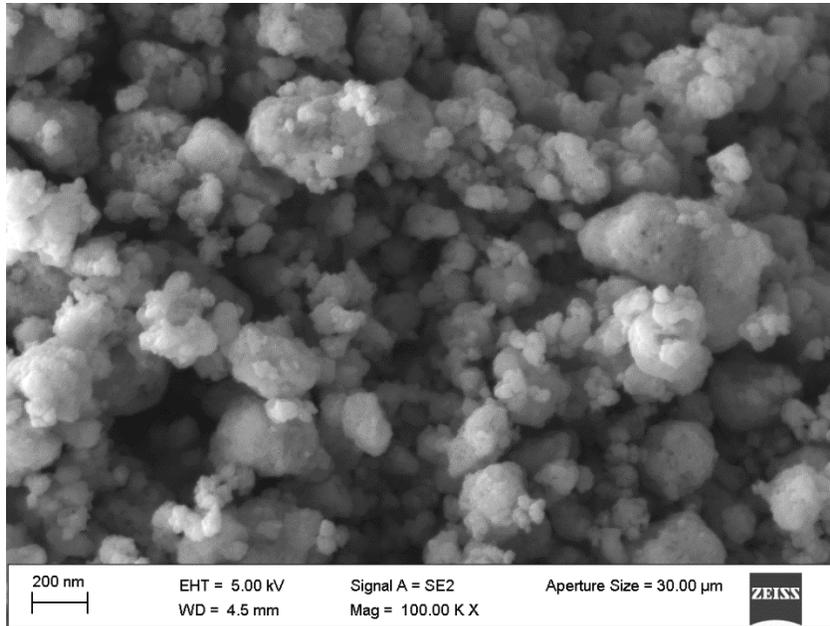


Figura 81. Micrografía SEM de las nanopartículas de ZnO a 100k aumentos

Se realizó un análisis de distribución de tamaños en el software ImageJ para determinar si el producto obtenido efectivamente se trata de un material con dimensiones nanométricas. Para ello, se midieron los diámetros de las partículas visibles en la micrografía y se realizó un histograma. Se realizaron 370 mediciones. Ver **Figura 82**.

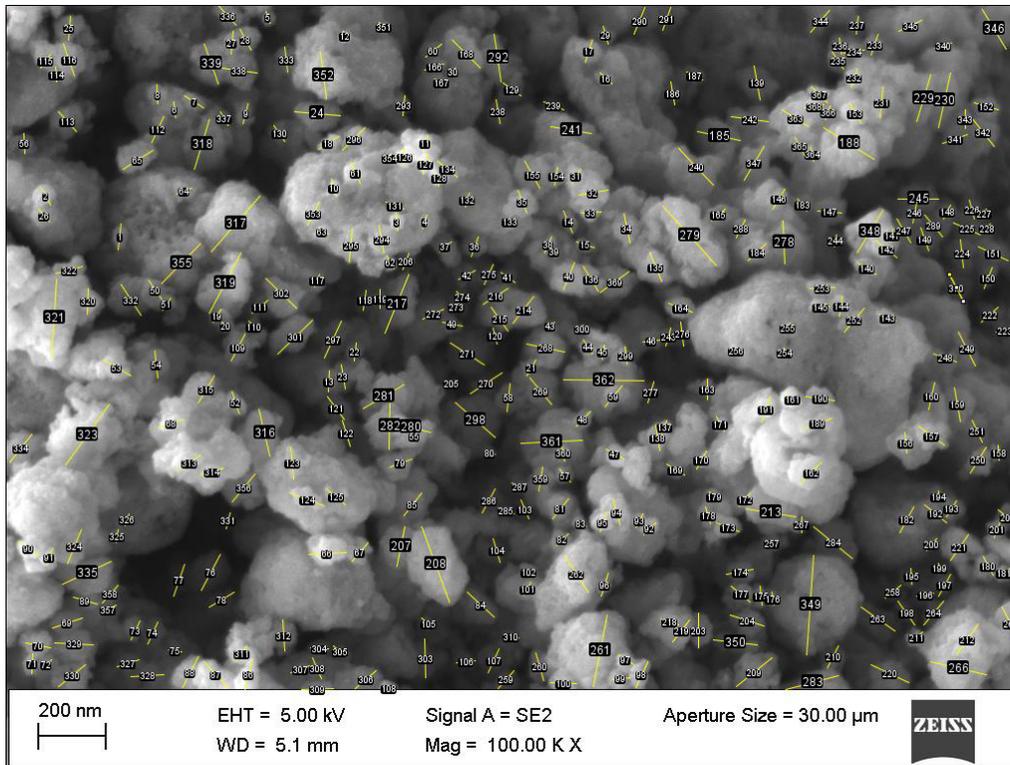


Figura 82. Análisis de tamaño de las nanopartículas.

De acuerdo con la distribución de tamaños en la **Figura 83**, se tiene que la mayor densidad de tamaño es entre 42.25 – 61.25 nm, corroborando así, que el método sol-gel es preferente para la síntesis de nanopartículas de ZnO.

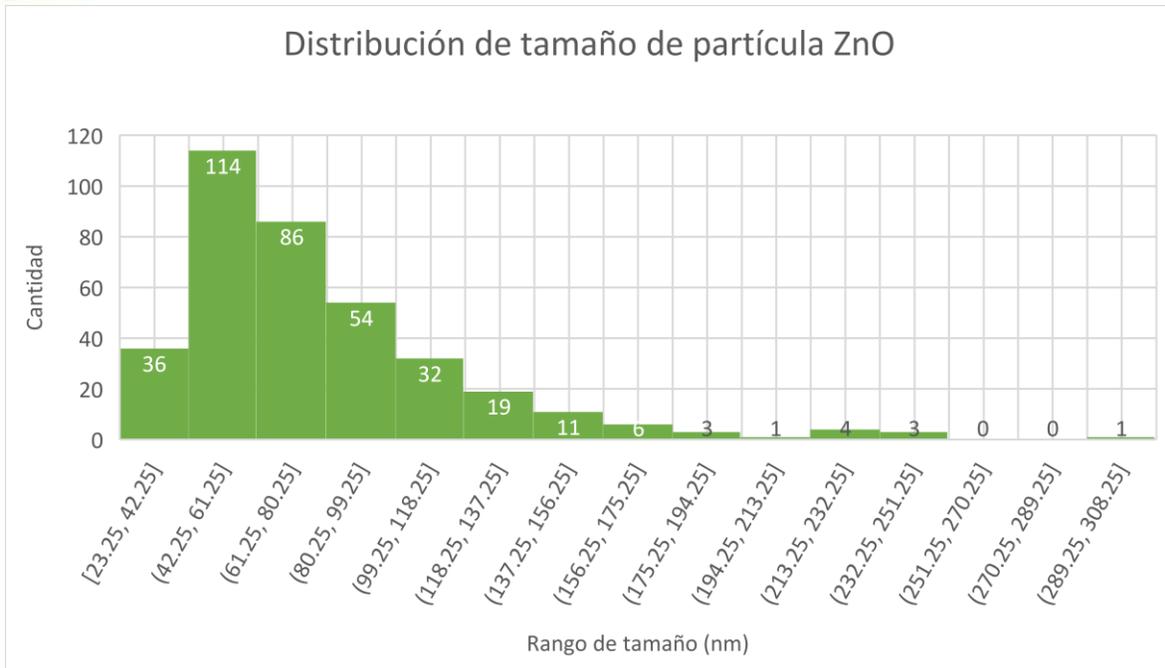
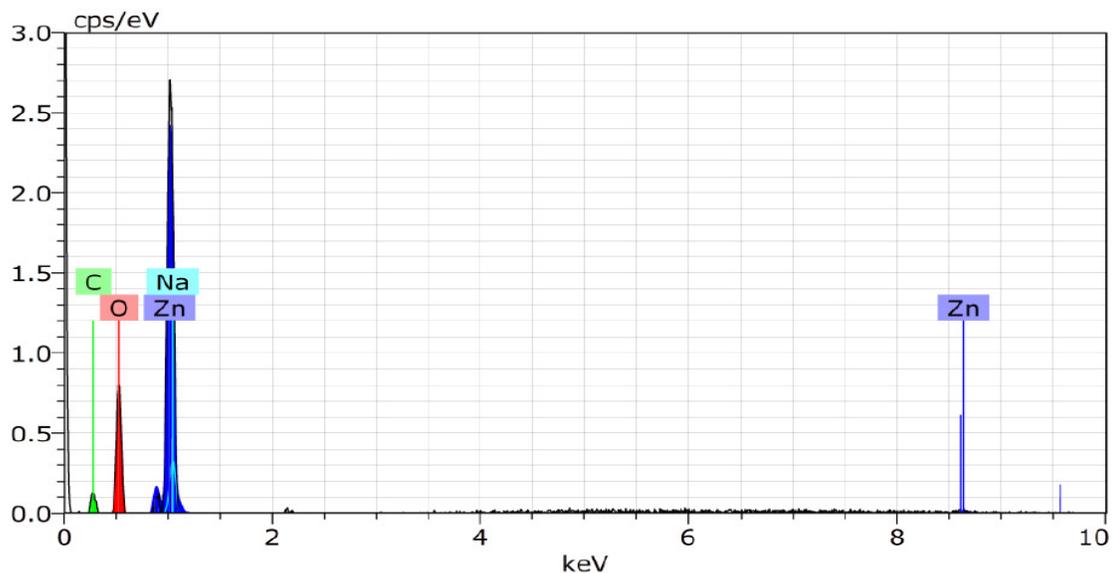


Figura 83. Distribución de tamaños de nanopartícula para el ZnO

De igual manera, se presenta el análisis elemental en la **Figura 84**.



Spectrum:

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	10.08	23.41	43.64	5.00
Carbon	K-series	3.41	7.92	19.66	2.78
Zinc	L-series	26.81	62.27	28.40	5.09
Sodium	K-series	2.76	6.40	8.30	0.64
Total:		43.05	100.00	100.00	

Figura 84. Análisis elemental para las nanopartículas de ZnO

Además de los componentes de zinc y oxígeno que se esperan, se observan pequeñas cantidades de carbono y sodio, esto es debido al precursor utilizado para la síntesis, el acetato de zinc, $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ y el hidróxido de sodio, NaOH, utilizado en la solución de etanol.



Conclusiones

Se lograron realizar las síntesis de ambas matrices poliméricas, así como los materiales compuestos mediante ligeras modificaciones a la metodología establecida en la literatura.

Los espectros FTIR muestran para la primera matriz polimérica "*Grafting from*" un resultado prometedor pues, está la presencia del grupo carbonilo, así como el anillo epoxi del GMA, corroborando la correcta funcionalización de la CMC, de acuerdo con la **Figura 46**, usar 3 g del monómero arroja resultados similares que cuando se usaron 4 g por lo que, el uso de 3 g resulta en un ahorro de recursos en caso de que el proceso sea escalado.

El ángulo de contacto de la matriz "*Grafting from*" muestra una ligera tendencia hidrofóbica al tener valores cercanos a los 90°, esto resulta en una mejora considerable en la resistencia química al agua pues, la CMC es totalmente soluble en agua y películas hechas a base únicamente de este material tienden a degradarse al contacto con agua pero esto no hace al material totalmente hidrófobo pues la gota se adhiere más a la superficie, esto debido a la presencia del grupo epoxi terminal en las cadenas injertadas, dando lugar a mayores fuentes de interacción de fuerzas hidrostáticas (puentes de H) que causan una adherencia de la gota mayor, mismo caso con el refuerzo debido al aporte de oxígeno del ZnO.

La CMC de ultra alto peso molecular puede representar un motivo por el cual el injerto no se promueva de manera idónea en la segunda matriz al ser más difícil tener una buena cantidad de sitios funcionalizados por el GMA resultando en un pobre rendimiento y casi no apreciable banda en la **Figura 51**.

Los resultados de RMN de ^{13}C revelan que la estructura de la CMC **Figura 40** sí fue modificada, pues en ambas funcionalizaciones (**Figuras 48 y 68** respectivamente) se observan cambios significativos, apareciendo señales no mostradas antes y que coinciden con los carbonos añadidos del GMA, resultando en que las funcionalizaciones como estaban propuestas originalmente son posibles de generar bajo las condiciones establecidas.

El análisis de ángulo de contacto muestra la presencia de GMA en la película pues, al contacto con el agua, a pesar de haberla absorbido y presentar comportamiento hidrófilo, la película no se disolvió, pero la superficie es totalmente hidrófoba pues la gota se adhirió casi al instante, generando la absorción de esta y posterior marca debido a su secado.



La síntesis de NP's de ZnO se realizó bajo las condiciones establecidas obteniendo valores de diámetro de cristalita en dimensiones nanométricas corroborando de que, el método sol-gel ha resultado eficiente para la síntesis de estas nano estructuras. Así mismo, el análisis por medio de una microscopía SEM revela partículas semi-esféricas ligeramente aglomeradas con diámetros prevalentes entre 42.25 – 61.25 nm corroborando que se tienen estructuras nanométricas.

Para los materiales compuestos, se reporta que la adición de nanopartículas fue exitosa debido a que estas se encuentran embebidas a lo largo de la matriz y no únicamente de manera superficial de acuerdo con el análisis SEM.

Los análisis elementales muestran que tanto las películas como los materiales compuestos presentan composiciones elementales acordes con lo establecido con ligeras trazas de los precursores utilizados para su síntesis.

El valor del bandgap se encuentra en el reportado para las nanopartículas de ZnO, La energía de bandgap es influenciada por varios factores de las nanopartículas como la morfología, el tamaño de partícula, composición y la presencia de defectos (vacancias de oxígeno).

Los análisis de dureza muestran que el refuerzo con nanopartículas dio, efectivamente, materiales más resistentes sin sacrificar mucha de su flexibilidad, sin embargo, respecto a la tensión, para el caso del material compuesto *"grafting from"*, el añadido del refuerzo de nanopartículas mejoró la elongación que este material puede soportar, esto se debe probablemente a la modificación química directa sobre el anillo glucosídico, debilitando la estructura principal de la CMC, la adición de nanopartículas compensa esa pérdida de resistencia. Para el material *"grafting onto"* se ve una mejora considerable en la resistencia (**Figura 75**) pues aquí no se modificó la estructura principal, el anillo glucosídico. Únicamente se realizó un injerto por sustitución del grupo carboximetil sin comprometer el doble enlace del GMA, esto resulta en un área de oportunidad futura para reacciones de polimerización por radicales libres. El refuerzo mostrado en la **Figura 76**, aportó una mayor resistencia a la tracción. Con esto se puede concluir que la funcionalización de tipo *"grafting onto"* resulta en un material más resistente y con aplicaciones diversas debido al potencial de mejora que posee por el doble enlace libre del GMA. Sin embargo, la funcionalización tipo *"grafting from"* tiene sus respectivas ventajas al ser un material más traslúcido, con potenciales aplicaciones como recubrimientos alimenticios debido a la biocompatibilidad del GMA, pudiendo sustituir en un futuro al encerado de frutas.



Referencias

1. Castillo, F. (2012) Cap. 5 Nanocompositos en Introducción a los Nanomateriales. Departamento de Ingeniería, Laboratorio de Tecnología de Materiales, UNAM.
2. Kirschenbaum, J. (2011) Cap. 10 Materiales compuestos en Stupenengo, F. (Educar) Materiales y materias primas.
3. Acikbas, Y., Capan, R., Erdogan, M., Bulut, L., & Soykan, C. (2017) Optical characterization and swelling behavior of Langmuir-Blodgett thin films of a novel poly [(Styrene (ST) – co – Glycidyl Metacrylate (GMA))]. Sensors and Actuators B: Chemical. 241, 1111-1120.
4. D.A. Tirrell iH, N.M. Mark, C.G. Bikales, G. Overberger, G. Menges (Eds.),. Encyclopedia of Polymers Sciences and Engineering,. New York:John Wiley & Sons, 1985; 4:192
5. Miklečić, J., Blagojević, S. L., Petrič, M., & Jirouš-Rajković, V. (2015). Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions. Progress in Organic Coatings, 89, 67–74.
6. AL-Shawafi, W. M., Salah, et al., (2017) Size controlled ultrafine CeO₂ nanoparticles produced by the microwave assisted route and their antimicrobial activity. Journal of Materials in Medicine. 28(11).
7. Nguyen, T. A. (2016) Effect of nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy coatings. 16(9) 9874-9881.
8. Grüneberger, F., Künniger, T., et al. (2015) Nanofibrilated cellulose in Wood coatings: Dispersion and stabilization of ZnO as UV absorber. Progress in Organic Coatings. 87, 112-121.
9. Vlad Cristea, M., Riedl, B. & Blanchet, P. (2015) Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. Progress in Organic Coatings. 69(4), 432-441.
10. Lupa, D., Adamczyk, Z., Ocwieja, M., & Duraczynska, D. (2018) Formation, properties and stability of silver nanoparticle monolayers at PDADMAC modified polystyrene microparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 554, 313-325.
11. Ramírez, D. & Jaramillo, F. (2018) Improved mechanical and antibacterial properties of thermoplastic polyurethanes by efficient double functionalization of silver nanoparticles. Journal of Applied Polymer Science. 135(17), 46180.



12. Meruvu, H., Vangalapati, M., et al. (2011) Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles and its Antimicrobial Activity Against Bacillus Subtilis and Escherichia Coli. *Rasyan J. Chem.* 4(1), 217-222.
13. Lee, K. S., Kim, C. H., et al. (2018) Ultrasonic fabrication of flexible antibacterial ZnO nanopillar array film. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 170, 172-178.
14. Guojian, W. & Junjie, Y. (2020) Multicomponent Polymers Principles, Structures and Properties. De Gruyter. Ch. 8. 212-297
15. Contreras, D. (2014) Tesis de Doctorado. Modificación y Síntesis de Polímeros de Isopreno via Polimerización Radicálica Controlada. Centro de Investigación en Química Aplicada.
16. Hernández, B. (2008) Tesis Maestría. Síntesis de copolímeros de injerto controlado y su aplicación como agentes acoplantes en nanocompositos. Centro de Investigación en Química Aplicada.
17. Hebeish, A. & Guthrie, J. T. (1981) Ch. 2 Vinyl Graft Copolymerization onto cellulose en *The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers.* 4, 32-63.
18. Shen, L. & Patel, M. K. (2008). Life Cycle Assessment of Polysaccharide Materials: A Review. *Journal of Polymers and the Environment.* 16(2), 154-167.
19. Abdul Khalil, H. P. S., Chong, E. W. N., Owolabi, F. A. T., et. al. (2018) Enhancement of basic properties of polysaccharide-based composites with organic and inorganic fillers: A review. *Journal of Applied Polymer Science.* 47251.
20. Varshney, V. K. & Naithani, S. (2011) Chemical Characterization of Cellulose Derived from Nanoconventional Sources. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites.* 43-60.
21. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. -P., & Bohn, A. (2005) Cellulose. Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition.* 44(22), 3358-3393.
22. Secretaría de Economía. (2021) Fabricación de Pulpa, Papel y Cartón. DataMéxico beta. Recuperado de <https://datamexico.org/es/profile/industry/pulp-paper-and-paperboard-mills>
23. Gardner, D., Oporto, G., Mills, R., et al. (2008) Adhesion and surface issued in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 22(5,6). 49-60.
24. Cosgrove, D. J. (2005) Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular Cell Biology,* 6(11), 850-861.



25. Zuluaga, R., Putaux, J-L., Castro, C., et al., **(2014)** Cellulose microfibrills isolated from *Musaceae* fibrous residues. *Cellulose based Composites: New Green Nanomaterials*. 1(2)
26. Zuluaga, R., Putaux, J-L., Caro G., et al., **(2014)** Production of Bacterial Cellulose: Use of a New Strain of Microorganism. *Handbook of Green Materials Processing Technologies, Properties and Applications*
27. O'Sullivan, A. C. **(1997)** Cellulose: the structure slowly unravels. 4(3), 173-207.
28. Liu, Y., Ahmed, S., Sameen, D. E., Wang, Y., Lu, R., Dai, J., et al., **(2021)**. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends in Food Science & Technology*. 112, 532–546.
29. Müssig, J. & Stevens, C. **(2010)** Industrial applications of natural fibers: Structure, properties and technical applications. 1.
30. Gutiérrez, I., Zuluaga, R., Cruz J., et al. **(2005)** Influence of steam treatment on the structure and physical-mechanical behavior of plantain fibers. *Información Tecnológica* 16(2). 15-21.
31. Chukwuemeka, P., Jimson, O., Augustine, O. **(2012)** Physicotechnical, spectroscopic and thermogravimetric properties of powdered cellulose and microcrystalline cellulose derived from groundnut shells. *J. Excipients and Food Chem* 3(3) 2012.
32. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J. et al. **(2011)** Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 40(7) 3941.
33. Zhu, H., Zhu, S., Jia, Z. et al. **(2015)** Anomalous scaling Law of Strength and Toughness of Cellulose nanopaper. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(29), 8971-8976
34. Gañán, P., Zuluaga, R. Castro, C., et al. **(2017)** Celulosa: Un polímero de siempre con mucho futuro. *Revista Colombiana de Materiales*. 2256-1013, 01-04.
35. Días, O. A. T., Konar, S., Leao, A. L., Yang, W., Tjong, J. & Sain, M. **(2020)** Current State og Applications of Nanocellulose in Flexible Energy and Electronic Devices. *Frontiers in Chemistry*. 8.
36. Xu, M., Huang, Q., Wang, X. & Sun, R. **(2015)** Highly tough cellulose/graphene composite hydrogels prepared from ionic liquids. *Industrial crops and products*. 70, 56-63.
37. Mohan, D., Zee, Khai, T., Shaiful Sajab, M. & Kaco, H. **(2021)** Well-dispersed cellulose-graphene in 4D printing biopolymer. *Materials Letters*. 303, 130522.



38. Hanid, N. A., Wahit, M. U., Guo, Q., Mahmoodian, S. & Soheilmoghaddam, M. (2014) Development of regenerated cellulose/halloysites nanocomposites via ionic liquids. *Carbohydrate polymers*. 99, 91-97.
39. Ahmadzadeth, S., Nasirpour, A., Keramat, J., Hamdami, N., Behzad, T. & Desobry, S. (2015) Nanoporous cellulose nanocomposite foams as high insulated food packaging materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 468, 201-210.
40. Soheilmoghaddam, M., Wahit, M. U., Yussuf, A. A., Al-Saleh, M. A. & Whye, W. T. (2014) Characterization of bio regenerated cellulose/sepiolite nanocomposite films prepared via ionic liquid. *Polymer Testing*. 33, 121-130.
41. Indira Devi, M. P., Nallamuthu, N., Rajini, N., Varada Rajulu, A., Hari Ram, N. & Siengchin, S. (2018) Cellulose hybrid nanocomposites using Napier grass fibers with in situ generated silver nanoparticles as fillers for antibacterial applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 118, 99-106.
42. Yadav, M. (2018) Study on thermal and mechanical properties of cellulose/iron oxide bionanocomposites film. *Composites Communications*. 10, 1-5.
43. W
44. Poostforooshan, J., Rennecke, S., Gensch, M., et al (2014) Aerosol process for the *In situ* coating of nanoparticles with a polymer shell. *Aerosol Science and Technology*. 48, 1111-1122.
45. Ahmed, I., Maaly, A., Hanna, M. & Islam, M. (2022) Application of amino-functionalized cellulose-poly(glycidyl methacrylate) graft copolymer (AM-Cell-g-PGMA) adsorbent for dyes removal. *Cleaner Engineering and Technology*. 6, 100374.
46. Hastings, G. W. (1985) Structural considerations and new polymers for biomedical applications. *Polymer*, 26(9), 1331-1335.
47. Rosilo, H., McKee, J. R., Kontturi, E., Koho, T., Hyönen, V. P., Ikkala, O. & Kostianen, M. A. (2014) Cationic polymer brush-modified cellulose nanocrystals for high affinity virus binding. *Nanoscale*, 6,(20), 11871-11881.
48. Pérez, J. A., Gallego, J. L., Wilson, R. S. (2008) Películas Nanoestructuradas de Óxido de Zinc (ZnO) *Scientia et Technica*. 39
49. Izyumskaya, N., Avrutin, V., Özgür, Ü., et al (2007) Preparation and properties of ZnO and devices. *Physica Status Solidi (b)*. 244(5), 1439-1450.



50. Ghule, K., Ghule, A. V., Chen, B. -J. & Ling, Y. -C. (2006) Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study. *Green Chemistry*. 8(12), 1034.
51. Segets, D., Gradl, J., et al. (2009) Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility and surface energy. *ACS, Nano*. 3(7), 1703-1710.
52. Kolodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T. (2014) Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials*. 7(4), 2833-2881.
53. Saranya, M., Ramachandran, R. & Wang, F. (2016) Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 1(4), 454-460.
54. Lima, J. F. de, Martins, R. F. & Serra, O. A. (2012) Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process. *Optical Materials*. 35(1), 56-60.
55. Santhoshkumar, J., Kumar, S. V. & Rajeshkumar, S. (2017) Synthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resource-Efficient Technologies*. 3(4), 459-465.
56. Król, A., Pomastowski, P., Rafinska, K, et al. (2017) Zinc oxide nanoparticles synthesis: antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*. 249, 37-52
57. Vázquez, A. Vega, A. & Paz, B. (2018) Mecanosíntesis y efecto antimicrobiano de óxidos metálicos nanoestructurados. *Mundo Nano*. 11(21) 29-44.
58. Smith, R., Inomata, H., & Peters, C. (2013) Historical Background and Applications. - Introduction to Supercritical Fluids – A Spreadsheet-Based Approach. 175-273.
59. Voo, R., Mariatti, M., & Sim, L. (2011) Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 27(4), 331-346.
60. Gao, T., & Petter-Jelle, B., (2016) Nanoelectrochromics for Smart Windows: Materials and Methodologies. *Proceedings of TechConnect World Innovation Conference*. 279-282.
61. Thiagarajan, S., Sanmugam, A., & Vikraman, D. (2017) Facile Methodology of Sol-Gel Synthesis for Metal Oxide Nanostructures. *Recent Applications in Sol-Gel Synthesis* 3-15.
62. Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R., & Zinya, S. (2018) Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titanium Dioxide – Material for a Sustainable Environment*. 152-175.



63. Ali-Dheyab, M., Abdul-Aziz, A., Jameel M. S., Moradi-Khaniabadi, P., & Mehrdel, B. (2019) Mechanisms of Effective Gold Shell on Fe₃O₄ Core Nanoparticles Formation using Sonochemistry Method. *Ultrasonics Sonochemistry*.
64. Martins-Costa, J. & Florencio de Almeida-Neto, A. (2020) Ultrasound-Assisted Electrodeposition and Synthesis of Alloys and Composite Materials: A Review. *Ultrasonics Sonochemistry* 68. 105193.
65. Poddar, M. K., Arjmand, M., Sundararaj, U., & Moholkar, V. S. (2018) Ultrasound-Assisted Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles and Poly (Methyl Methacrylate)/Magnetite Nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry* 43. 38-51.
66. Hujjatul-Islam, M., Paul, M. T. Y., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2019) Recent Developments in the Sonoelectrochemical Synthesis of Nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry* 59. 104711.
67. Fakrul Alam, A. B. M. & Mondal, M. I. H. (2012) Utilization of cellulosic wastes in textile and garment industries. I. Synthesis and grafting characterization of carboxymethyl cellulose from knitted rag. *Journal of Applied Polymer Science*. 128(2), 1206-1212.
68. Lin, O. H., Kumar, R. N., Rozman, H. D. & Mohd, Noor, M. A. (2005) Grafting of sodium carboxymethylcellulose (CMC) with glycidyl methacrylate and development of UV curable coatings from CMC-g-GMA induced by cationic photoinitiators. *Carbohydrate Polymers*. 59(1), 57-69.
69. Glasing, J. Bouchard, J., Jessop, P. G., Champagne, P., & Cunningham, M. F. (2017) Grafting well-defined CO₂-responsive polymers to cellulose nanocrystals via nitroxide-mediated polymerization: effect of graft density and molecular weight on dispersion behavior. *Polymer Chemistry*, 8(38), 6000-6012.
70. Ramachandran, V.S. and J.J. Beaudoin. (2000) *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. Elsevier.
71. Mata-Miranda, M., et al. (2017) Componentes principales mediante espectroscopia FTIR como tecnica de caracterizacion innovadora durante la diferenciacion de celulas madre pluripotentes a celulas pancreaticas. **38**(1): p. 225-234.
72. Cabra, J.R.V.J.R.O., Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. 2017. **5**.
73. Contreras, H.J., et al., (2010) Espectroscopía ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. **8**.



74. Mert, O., et al., (2008) Surface characterization of poly (l-lactic acid) methoxy poly (ethylene glycol) diblock copolymers by static and dynamic contact angle measurements, FTIR, and ATR-FTIR. **24**(3): p. 749-757.
75. González, G., Noguez, Ma. E., (2006) Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos. Departamento de Ingeniería Metalúrgica UNAM. P. 18-25.
76. Universidad de Málaga (2023) Microscopía electrónica de barrido. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI). Recuperado de: <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>
77. Neus, S., (2023) “Propiedades mecánicas de los materiales plásticos”. AINPLAS – Instituto tecnológico del plástico. Recuperado de: <https://www.aimplas.es/tipos-ensayos/propiedades-mecanicas-de-los-materiales-plasticos/>
78. Erica, L. (2023) ASTM D638: la guía definitiva para los ensayos de tracción de plásticos. INSTRON Engineering Corporation. Recuperado de: <https://www.instron.com/es-es/testing-solutions/astm-standards/astm-d638>
79. Ruiz, M. (2013) Métodos de análisis térmico en Análisis Farmacéutico. Ed. La Plata. Universidad Nacional de la Plata. Pp: 159-166.
80. Skoog, D., et. al. (2002) Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill.
81. De Britto, D., Assis, Odílio. (2009) Thermal Degradation of Carboxymethylcellulose in different salty forms. *Thermochimica Acta*. 494(2009) p.p. 115-122
82. Abouloula, C., Rizwan, M., et. al. (2018) A novel application for oil palm empty fruit bunch: extraction and modification of cellulose for solid polymer electrolyte. Springer Nature 2018.
83. Kalpana, H., Sanjay, B., Amit, H., et. al., (2014) Novel Green Route of Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Natural Biodegradable Polymer and its Application as a Catalyst for Oxidation of Aldehydes. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* (2014) 51, p.p. 941-947.
84. Jayarambabu, N., Siva Kumari, B., Venkateswara, K., et. al., (2014) Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata L.*) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal of Current Engineering and Technology*. **4**(5) p.p: 3411-3416



85. Crispim, E., Piaj, J., et. al. (2006) Functionalization of poly(vinyl alcohol) by addition of methacryloyl groups: characterization by FTIR and NMR and optimization of reaction conditions by RSM. *e-Polymers* (62).
86. Alamdar, S., Sasani, G., Lee, C., et. al., (2020) Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Usic Leaf Extract of *Sambucus ebulus*. *Applied Sciences* **10**(10), 3620.
87. Zulficar, S., et, al., (1990) Thermal degradation of poly(glycidyl methacrylate). *Polymer degradation and stability*, 30, 195-203.
88. Shen D. K.,Gu, S., (2009) The mechanism of termal decomposition of cellulose and its main products. *Biosurge Technology*, 100, 6496-6504.
89. Shaban, M., et al., (2016) Characterization and photocatalytic properties of cotton fibers modified with ZnO nanoparticles using sol–gel spin coating technique. **5**(3): p. 277-283.
90. Kooti, M. and A.J.J.o.C. Naghdi Sedeh, (2013) Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles.
91. Nava, O., et al., (2017) Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles. **1147**: p. 1-6.
92. Jurablu, S., M. Farahmandjou, and T.J.J.o.S. Firoozabadi, (2015) Islamic Republic of Iran, Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. **26**(3): p. 281-285.