

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE FIBRA DE CELULOSA  
REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS 2D Y 3D**

**PRESENTA**

**BLANCA IDALIA MONTES MEJÍA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN  
INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**JUNIO, 2019**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE FIBRA DE CELULOSA  
REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS 2D Y 3D**

**PRESENTA**

**BLANCA IDALIA MONTES MEJÍA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN I**

**NGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

**ASESORA**

**DRA. OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA**

**JUNIO, 2019**

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

### DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Estudio de propiedades de fibra de celulosa reforzadas con nanopartículas 2D y 3D.” Realizada por la estudiante Blanca Idalia Montes Mejía con el número de matrícula 1012976 sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Doctor en Física Industrial.

El comité de la Tesis.

---

Asesor

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova.

---

Dr. Romeo Selvas Aguilar

Revisor

---

Dr. Héctor Manuel Lejíja Gutiérrez

Revisor

---

Dr. Boris Ildusovich Kharisov

Revisor

---

Dra. Beatriz Ortega García

Revisor Externo.

---

Vo.Bo. Dr. Romeo Selvas Aguilar

Subdirector de Estudios de Posgrado

*Mi total agradecimiento al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de Doctorado para la realización de este proyecto de tesis que es parte del proyecto: “Estudio de propiedades de fibra de celulosa reforzadas con nanopartículas 2D y 3D.”*

*Ésta tesis es dedicada a mis padres por apoyarme, entenderme, tenerme paciencia y por estar siempre a mi lado, todo lo que soy se los debo ellos.*

*¡Muchas gracias!*

## Agradecimientos

**Primero a Dios**, por habernos dado la salud y la fortaleza para poder culminar con gran satisfacción los estudios y este proyecto.

**A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al programa Doctoral de Ingeniería en Física Industrial**, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y al personal que forma parte de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, que de manera directa o indirecta participaron en la formación de mis estudios.

**Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico otorgado.

**A mi asesora de tesis la Dra. Oxana Vasilievna Kharissova**, primero que nada por haber confiado en mí, por tenerme paciencia, por darme ánimo, por compartirme de su experiencia, por su valiosa dirección en este trabajo de tesis.

Estoy en deuda con las numerosas personas que proporcionaron ayuda, apoyo y crítica constructiva, que llevó a la realización de esta tesis.

Gracias a todos los que hacen posible que uno de mis mayores sueños sea haga realidad.

## Dedicatoria

El presente trabajo que ha sido realizado con mucho esfuerzo y perseverancia, está dedicado principalmente a mis *padres Eliseo Montes Becerra y Ma. Guadalupe Mejía* pues ellos son el principal cimiento para la construcción de mi vida profesional y deseos de superación. Gracias Papá y Mamá por darme una carrera para mi futuro y por creer en mí, les agradezco de todo corazón que estén siempre a mi lado.

*A mis hermanos Sergio, Silvia, Carlos y Eli*, a mis cuñados *Ricardo, Rosy, Yazmin y Letty*, que en todo momento creyeron en mí, otorgándome un apoyo incondicional en mi formación personal y profesional, a *mis hermosos sobrinos Valeria, Ricky, Sergio, Sofy, Sara y Nicolás* que amo con todo mi corazón por hacerme mejor persona.

*A mis amigos Tomás, Oswaldo, David, Antonio, Saraí, Patsy, Betty, Rosy, Carlos, Mónica, Georgina*, por escucharme y ayudarme en todo lo que necesitaba.

*A mis maestros, Dra. Oxana Kharissova, Dr. Edgar Martínez, Dr. Sergio Mejía, Dr. Javier Almaguer, Dr. Jorge Luis Menchaca, Dr. Manuel García, Dr. Romeo Selvas*, por su ayuda y su aportación académica, les agradezco todo lo que aprendí de ustedes como profesionales y como personas. Gracias por su paciencia y apoyo durante estos años.

# Índice

Agradecimientos.....	i
Dedicatoria.....	ii
Índice.....	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	x
Índice de Gráficos.....	xi
Resumen.....	1
Abstract.....	3
Prólogo.....	5
Capítulo 1. Introducción.....	7
1.1 Celulosa.....	7
<b>1.2 Historia del papel.....</b>	<b>8</b>
1.3 El papel y su estructura.....	12
1.3.1 <i>Tipos de papel y sus usos.....</i>	<i>12</i>
1.4 Proceso de fabricación del papel a partir de celulosa virgen.....	13
1.5 Proceso de fabricación del papel a partir de fibras secundarias (papel tipo Kraft)...	17
1.6 Fabricación de papel a partir de cascarilla de soya.....	20
1.7 Propiedades físicas del papel.....	20
1.7.1 <i>Gramaje del papel.....</i>	<i>21</i>
1.7.2 <i>Calibre del papel.....</i>	<i>21</i>
1.7.3 <i>Densidad Aparente.....</i>	<i>21</i>
1.7.4 <i>Porosidad del papel.....</i>	<i>22</i>
1.7.5 <i>Porcentaje de humedad del papel.....</i>	<i>22</i>

1.7.6 Prueba de Cobb o absorción de agua.....	22
1.8 Propiedades mecánicas del papel.....	23
1.8.1 Pruebas de resistencia a la Tensión.....	23
1.8.2 Pruebas de Resistencia a la compresión y/o Prueba de Mullen.....	24
1.9 Nanotecnología y su alcance.....	25
1.10 Nanopartículas.....	25
1.10.1 Nanopartículas de carbono multicapa MWCNT.....	26
1.10.2 Nanopartículas de grafeno.....	27
1.10.3 Nanopartículas de óxido de silicio SiO <sub>2</sub> .....	29
1.10.4 Nanopartículas de dióxido de titanio.....	30
1.10.5 Nanopartículas de dióxido de circonio ZrO <sub>2</sub> .....	31
1.11 Microcelulosa.....	32
1.12 Papel Hidrofóbico.....	33
1.13 Efecto loto, mojabilidad, auto-limpieza.....	33
1.14 Ángulo de contacto.....	35
1.14.1 Ecuación de Young. Ángulo de contacto $\theta$ .....	35
Capítulo 2. Objetivos.....	38
2.1 Hipótesis.....	38
2.2 Objetivo general.....	38
2.3 Objetivos secundarios.....	39
Capítulo 3 Metodología y Caracterización.....	41
3.1 Metodología de experimentación.....	41
3.1.1 Reforzamiento las propiedades mecánicas de la fibra de celulosa tipo Kraft y de soya por medio de autoensamblaje nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados (MWCNT-OH y MWCNT-COOH), SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> de 20nm.....	41

3.1.2 Metodología para la obtención de celulosa a partir de cascarilla de soya.....	43
3.1.3 Microcelulosa por medio de ultrasonido.....	45
3.1.4 Papel hidrofóbico.....	46
3.2 Metodología de caracterización.....	47
3.2.1 Espectroscopía Infrarroja IR.....	47
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	48
3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión TEM.....	50
Capítulo 4 Resultados y Discusión.....	53
4.1 Resultados de la experimentación.....	54
4.1.1 Resultados del reforzamiento las propiedades mecánicas de la fibra de celulosa tipo Kraft por medio de autoensamblaje nanopartículas de carbono multicapa MWCNT-OH, MWCNT-COOH, SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> de 20nm.....	54
4.1.2 Extracción de celulosa a partir de cascarilla de soya.....	72
4.1.3 Microcelulosa.....	76
4.1.4 Papel Hidrofóbico.....	82
Capítulo 5 Conclusiones.....	90
Capítulo 6 Recomendaciones.....	93
Referencias.....	94
Artículo Publicado .....	101

## Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la celulosa; a la izquierda, $\beta$ -glucosa; a la derecha, varias $\beta$ -glucosa unidas.....	7
Figura 2. Proceso de fabricación del papel en antiguo Egipto en el siglo VIII.....	8
Figura 3. Primer proceso de obtención de papel 1840.....	9
Figura 4. Producción y rendimiento de la Soya en México.....	10
Figura 5. Producción y rendimiento de la Soya en México.....	11
Figura 6.Soya y derivados.....	11
Figura 7. Diferentes presentaciones de papel reciclado.....	13
Figura 8. Ilustración de la secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel.....	17
Figura 9. Tipos de nanotubos de carbono dependiendo el número de capas.....	26
Figura 10. Representación de la estructura bidimensional de grafeno.....	28
Figura 11. Estructura tetraédrica del dióxido de silicio. En color rojo se ilustran los átomos de oxígeno y en azul el átomo de silicio.....	29
Figura12. Estructura del dióxido de titanio.....	31
Figura 13. Estructura del óxido de circonio.....	31
Figura 14. Estructura química de la microcelulosa.....	32
Figura 15. Fotografía de una gota de agua casi esférica sobre una hoja de flor de loto. Derecha: mismo efecto en una hoja de otra planta donde las gotas no son tan esféricas como en la imagen anterior de la flor de loto.....	33
Figura 16. La combinación de composición química y topografía de la superficie proporciona un comportamiento hidrofóbico.....	34
Figura 17. Esquema donde se indica el ángulo de contacto y las tensiones superficiales.....	35
Figura 18. Esquema del procedimiento experimental realizado para evaluar las propiedades mecánicas de la celulosa con autoensamble de	41

nanopartículas.....	
Figura 19. Cascarilla de Soya.....	43
Figura 20. Esquema del procedimiento para la obtención de celulosa de soya a partir de la cascarilla de soya.....	44
Figura 21. Esquema del procedimiento experimental para producción de micro celulosa.....	45
Figura 22. Esquema del procedimiento experimental para producción de papel hidrofóbico.....	46
Figura 23. Esquema de un espectro infrarrojo.....	48
Figura 24. Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM.....	49
Figura 25. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión TEM.....	50
Figura 26. Imagen de TEM de fibras de celulosa Kraft con nanopartículas multicapa funcionalizadas con grupos OH (MWCNT-OH).....	61
Figura 27. Imagen de TEM MWCNT-COOH.....	61
Figura 28. Microscopía de TEM grafeno.....	62
Figura 29. Imágenes de TEM nanopartículas de dióxido de titanio.....	62
Figura 30. Imágenes de TEM nanopartículas de dióxido de silicio.....	63
Figura 31. Imágenes de TEM nanopartículas de dióxido de circonio.....	63
Figura 32. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con MWCNT-OH. B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con MWCNT-OH.....	64
Figura 33. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con MWCNT-COOH, B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con MWCNT-COOH.....	65
Figura 34. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con Grafeno. B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con Grafeno.....	65
Figura 35. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con TiO <sub>2</sub> B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con TiO <sub>2</sub> .....	66

Figura 36. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con SiO <sub>2</sub> B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con SiO <sub>2</sub> .....	67
Figura 37. A) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft con ZrO <sub>2</sub> B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con ZrO <sub>2</sub> .....	67
Figura 38. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft.....	68
Figura 39. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con nanotubos de carbono funcionalizados con OH.....	69
Figura 40. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con nanotubos de carbono funcionalizados con COOH.....	69
Figura 41. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con grafeno.....	70
Figura 42. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con dióxido de titanio.....	70
Figura 43. Imagen de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con dióxido de silicio.....	71
Figura 44. Imágenes de IR de las fibras de celulosa tipo Kraft con dióxido de Circonio.....	71
Figura 45. Producción de hoja de papel artesanal de celulosa de soya después del tratamiento alcalino, lavado filtrado y secado.....	73
Figura 46. Imagen de espectroscopia infrarroja de cascarilla de soya.....	74
Figura 47. Imagen de espectroscopia infrarroja de fibras de celulosa de soya.....	75
Figura 48. Imágenes de SEM muestras las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya.....	75
Figura 49. Sonicación de las fibras de celulosa para la producción de microfibras de celulosa.....	76
Figura 50. Imagen de SEM. Fibras de papel Kraft original sin utilizar ultrasonido.....	77
Figura 51. Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 3 horas de ultrasonido.....	78

Figura 52. Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 6 horas de ultrasonido.....	78
Figura 53. Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 12 horas de ultrasonido.....	79
Figura 54. Imágenes de SEM muestras las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 3 horas de ultrasonido.....	80
Figura 55. Imágenes de SEM muestras las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 6 horas de ultrasonido.....	81
Figura 56. Imágenes de SEM muestras las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 12 horas de ultrasonido.....	81
Figura 57. El ángulo de contacto del agua sobre las fibras de celulosa Kraft con SiO <sub>2</sub> A) contenía 0,01% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm, B) contenía 0,03% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm y C) contenía 0,05% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm.....	83
Figura 58. El ángulo de contacto con el agua en las fibras de celulosa Los cascos de soya con SiO <sub>2</sub> A) contenían 0,01% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm, B) contenía 0,03% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm y C) contenía 0,05% en peso. SiO <sub>2</sub> 20 nm.....	84
Figura 59. Imágenes TEM de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> A) SiO <sub>2</sub> 10 nm, B) SiO <sub>2</sub> 20 nm.....	85
Figura 60. SEM de SiO <sub>2</sub> A) fibras de celulosa kraft, B) fibras de celulosa kraft con 0,01% en peso. SiO <sub>2</sub> , C) fibras de celulosa kraft con 0,03% en peso SiO <sub>2</sub> , E) fibras de celulosa kraft con 0,05% en peso SiO <sub>2</sub> , E) celulosa de cáscara de soya, F) fibras de celulosa cáscaras de soya con 0,01% en peso de SiO <sub>2</sub> , G) fibras de celulosa cáscaras de soya con 0,01% en peso de SiO <sub>2</sub> , H) fibras de celulosa cáscaras de soya con 0,05% en peso de SiO <sub>2</sub> .....	87
Figura 61. Espectroscopia IR fibras de celulosa tipo Kraft con nanopartículas de Silicio.....	88
Figura 62. Espectroscopia IR fibras de celulosa de soya con nanopartículas de Silicio.....	88

## Índice de Tablas

Tabla	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las superficies en función de los ángulos observables $\theta_{ob}$ máximo y mínimo.....	36
Tabla 2. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con OH.....	54
Tabla 3. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con COOH.....	55
Tabla 4. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con Grafeno.....	56
Tabla 5. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de óxido de Titanio 20 nm.....	57
Tabla 6. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de dióxido de Silicio 20 nm.....	58
Tabla 7. Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de dióxido de Circonio 20 nm.....	59
Tabla 8. Análisis composicional de la cascarilla de soya.....	72
Tabla 9. Incremento en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa Kraft utilizando ultrasonido.....	76
Tabla 10. Incremento en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa de soya utilizando ultrasonido.....	79
Tabla 11. Resultados de las propiedades hidrofóbicas y mecánicas de la celulosa a partir de fibra de papel a base de celulosa de tipo Kraft.....	82
Tabla 12. Resultados de las propiedades hidrofóbicas y mecánicas de las fibras de celulosa de los cascarones de soya.....	83

## Índice de Gráficos

Gráfico 1. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionizadas con grupos hidroxilo (MWCNT-OH).....	55
Gráfico 2. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionizadas con grupos carboxilo (MWCNT-COOH).....	56
Gráfico 3. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de Grafeno.....	57
Gráfico 4. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de dióxido de Titanio 20 nm.....	58
Gráfico 5. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de óxido de Silicio 20 nm.....	59
Gráfico 6. Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de dióxido de Circonio 20 nm.....	60
Gráfico 7. Análisis composicional de la celulosa proveniente de la cascarilla de soya extraída mediante método alcalino.....	73
Gráfico 8. Incremento en la Resistencia a la tensión en la microcelulosa tipo Kraft.....	77
Gráfico 9. Incremento en la Resistencia a la tensión en la microcelulosa de soya.....	80

## Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se presenta el estudio de las propiedades mecánicas aplicado al reforzamiento de fibra de celulosa con nanopartículas 2D y 3D, con el objetivo de desarrollar de encontrar un proceso de reciclaje, ya que, la generación de residuos de papel es inevitable en nuestra sociedad, según datos de la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales en México se generan aproximadamente 42 millones de toneladas de residuos sólidos al año.<sup>[1]</sup>

La investigación de este trabajo se centra en el reciclaje de residuos de papel, trata como al aumentar la reutilización del papel reciclado tipo Kraft y obtener otras fuentes de obtención de celulosa, en este caso a partir de cáscaras de soya, se minimiza el consumo de celulosa virgen proveniente de los árboles, logrando un ahorro significativo ya que actualmente el 90% de la pasta de papel está fabricada con madera.

Como primera parte de este trabajo de investigación, las nanopartículas 2D Y 3D fueron de gran relevancia en la etapa del reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa, se incluyeron nanomateriales como lo son nanopartículas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), y nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y nanopartículas de dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) con un tamaño de partícula de 20 nm, nanopartículas de carbono como nanotubos de carbono multicapa (MWCNT) funcionalizados con grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y carboxilo ( $\text{COOH}^-$ ) y grafeno, estudiando sus propiedades físicas como lo son tensión y compresión, evaluando por medio de pruebas de resistencia a la tensión y pruebas de resistencia a la compresión o prueba de Mullen el aumento en las propiedades físico-mecánicas, utilizando diferentes concentraciones 0.01, 0.03 y 0.05 w/w . La fibra de celulosa con las nanopartículas autoensambladas se analizaron por medio de Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para el análisis de las nanopartículas y Espectroscopía Infrarroja (IR).

En la segunda parte de la investigación se realizó un proceso de obtención de fibra de celulosa a partir de cascarilla de soya. Se aplicó un proceso de sonicación en la fibra celulosa tanto proveniente del papel Kraft como en la fibra de celulosa de la soya por periodos de 3, 6 y 12 horas, dando como resultado la producción de microcelulosa tipo Kraft y soya, el material se analizó por medio de Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Infrarroja (IR), además de evaluar su aumento en sus propiedades mecánicas como lo es la resistencia a la tensión.

Como tercera parte de este trabajo se realizaron pruebas de hidrofobicidad del material de fibra de celulosa Kraft y de soya con nanopartículas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) midiendo su ángulo de contacto.

En general se encontró una gran expectativa por el efecto positivo de las nanopartículas dentro de las fibras de celulosa Kraft y soya, ya que aumentan sus propiedades mecánicas de resistencia a la tensión y la resistencia a la compresión que por sí mismas las fibras no tienen.

## Abstract

In this thesis the Study of properties and reinforcement of cellulose fibers with 2D and 3D nanoparticles is presented in order to find a sustainable recycling process, since the generation of solid waste is inevitable in our society, according to data of the Ministry of the Environment and Natural Resources in Mexico, approximately 42 million tons of solid waste are generated per year.

Paper and cardboard are waste with an economic value, from which 4.9 million tons of paper are recycled, covering 88% of the fiber needs of the pulp and paper industry, and each secondary fiber that is recycled. In Mexico it is reused at least seven times, besides avoiding the felling of 17 trees, spending 26,000 liters of water and generating 4,100 kilowatts of electricity, which is what is required to produce a ton of paper, water and the emission of Dioxide Carbon ( $\text{CO}_2$ ), one of the greenhouse gases causing climate change helping to protect the environment, the use of this type of waste offers a series of advantages for companies that recycle secondary fibers its main attraction is cost, (which is less than that of virgin fiber) and its presence in the market is guaranteed, in addition to the reduction in the use of other raw materials, contributing to the economy of natural resources.<sup>[1]</sup>

The research focuses on the recycling of solid waste, treats such as increasing the reuse of Kraft-type recycled paper and obtaining other sources of cellulose in this case from soybeans, minimizes the consumption of virgin cellulose from the trees, achieving significant savings because currently, 90% of pulp is made of wood. Paper production accounts for approximately 35% of trees felled worldwide.

The nanoparticles were of great relevance in the stage of the reinforcement of the cellulose fibers that make up the paper. Nanomaterials were included, such as silicon dioxide nanoparticles ( $\text{SiO}_2$ ), dioxide titanium nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ), and dioxide zirconium nanoparticles ( $\text{ZrO}_2$ ) with a particle size of 20 nm, MWNT carbon nanoparticles with hydroxyl and carboxyl groups in addition to Graphene, highlighting its physical properties as they are hardness and flexibility evaluating the increase in the physical-mechanical properties of fibers of cellulose type Kraft with the help of different concentrations ranging from 0.01, 0.03 and 0.05 w/w. The fibers doped with the nanoparticles were analyzed by means of electronic scanning spectroscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR), in addition to applying transmission electron spectroscopy (TEM) for the analysis of nanoparticles.

In a new application of nanotechnology, a sonication process was carried out in cellulose fiber, both from kraft paper and from soybeans. They were subjected to periods of 3, 6 and 12 hours, resulting in the production of Kraft and soy microcellulose, the material was analyzed by means of electronic scanning spectroscopy (SEM) and infrared spectroscopy (IR), in addition to evaluating its increase in its mechanical properties such as resistance to stress.

During the reinforcement process in the mechanical properties of Kraft paper, a decrease in moisture retention was observed using silicon nanoparticles in the reinforcement of the mechanical properties, so contact angle tests were performed to measure the hydrophobicity of the self-moving material Silicon dioxide nanoparticles with particle size of 20 nm to those of Kraft cellulose fibers and soy cellulose resulting in hydrophobic paper, because their contact angle increased considerably.

A great expectation was found for the positive effect of the nanoparticles within the fibers of cellulose Kraft and soybeans, since they have characteristics of high flexibility and hardness, and as a consequence increase the mechanical properties that by themselves the fibers do not have. The measurement of the mechanical properties among the set of compounds analyzed by the effects caused by the addition of the nanoparticles was evaluated by stress, compression and hardness tests.

## Prólogo

La generación de residuos industriales y basura se ha convertido en uno de los principales problemas de nuestro tiempo, lo que requiere acciones específicas dirigidas a la prevención de la contaminación que estos provocan, tales como la promoción de sistemas de recuperación de recursos (la reutilización de desechos orgánicos y el reciclaje de residuos) como medio de explotación de los recursos contenido en los desechos, que de otra manera se perderían, de esta forma se contribuye a reducir el impacto ambiental.

Esta es una de las razones que nos motivó a tomar parte activa en programas que ayuden a que cada vez sean más las personas que contribuyan y tomen conciencia de que nuestro planeta necesita que los seres humanos sepamos aprovechar al máximo, los recursos que la Tierra nos brinda, para poder mantener el equilibrio ecológico que es imprescindible.

Actualmente, son muchas las empresas de la industria papelera, en mayor o menor medida, reciclan diversos residuos derivados del proceso productivo. Una de las alternativas importantes que nos podrían brindar los sistemas de reciclaje es el permitir la incorporación de otras fuentes de celulosa proveniente de residuos orgánicos como lo es la cascarilla de soya, obteniéndose de ella la celulosa para la fabricación de papel.

Este tipo de prácticas tecnológicas implementadas a procesos industriales dan fortaleza a la infraestructura científica-tecnológica del país, pero más allá de esto, la relevancia de este trabajo radica en reciclar para convertir la fabricación industrial de papel de alta calidad en un ciclo sustentable y con un menor impacto en nuestro medio ambiente.

Este trabajo de investigación fue ordenado en 5 partes:

El capítulo 1 proporciona los fundamentos teóricos sobre la celulosa y las nanopartículas de carbono multicapa MWCNT, grafeno, dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), incluyendo su estructura y propiedades mecánicas, métodos de obtención de las fibras de celulosa de soya y aplicaciones.

El capítulo 2 describe los objetivos de la investigación y la hipótesis de la misma.

El capítulo 3 describe la metodología para la evaluación del incremento de las propiedades mecánicas de la celulosa tanto Kraft, la obtención de celulosa de soya y a producción de microcelulosa por medio de sonicación, obtención de papel hidrofóbico como resultado del autoensamblaje de nanopartículas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). En este mismo orden de ideas provee los fundamentes de las técnicas que nos permitieron caracterizar estos materiales.

En el capítulo 4 se presentan a detalle los resultados obtenidos y su análisis. Finalmente, el Capítulo 5 contiene las conclusiones y detalla algunas mejoras a realizar en trabajos futuros.

# *Capítulo 1*

## *Introducción*

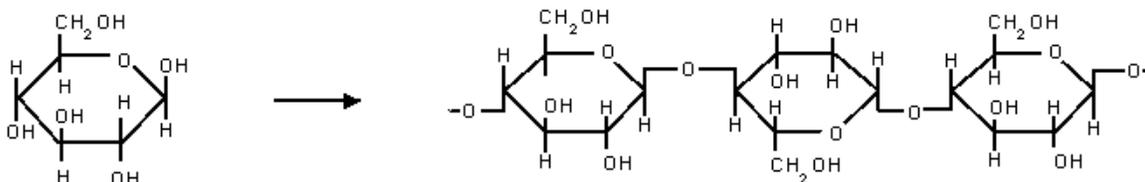
## Capítulo 1. Introducción

El papel y el cartón son residuos con valor económico de los cuales se reciclan 4.9 millones de toneladas de papel que cubren el 88 % de las necesidades de fibra del sector de la industria de la celulosa y del papel, además cada fibra secundaria que se recicla en México se reutiliza por lo menos siete veces, además de evitar la tala de 17 árboles, gastar 26,000 litros de agua y generar 4,100 kilowatts de electricidad que es lo que se requiere para producir una tonelada de papel, agua y la emisión de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), uno de los gases de efecto invernadero causante del cambio climático ayudando a proteger el medio ambiente, el uso de este tipo de residuos ofrece una serie de ventajas para las empresas que reciclan fibras secundarias su principal atractivo es el costo, (el cual es menor que el de las fibra virgen) y su presencia en el mercado es garantizada, además de la reducción en el uso de otras materias primas, contribuyendo a la economía de los recursos naturales.<sup>[1]</sup>

### 1.1 Celulosa

La celulosa es el constituyente predominante de los tejidos vegetales, y podría ser descrita brevemente como la base estructural del mundo vegetal<sup>[2]</sup>.

La celulosa se forma por la unión de moléculas de  $\beta$ -glucopiranosas mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa (Figura 1). La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, Se han dado valores de 50.000 a 2.500.000 umas correspondientes a 300-15.000 unidades de glucosa.<sup>[3]</sup>



**Figura 1.** Estructura de la celulosa; a la izquierda,  $\beta$ -glucosa; a la derecha, varias  $\beta$ -glucosa unidas.<sup>[3]</sup>

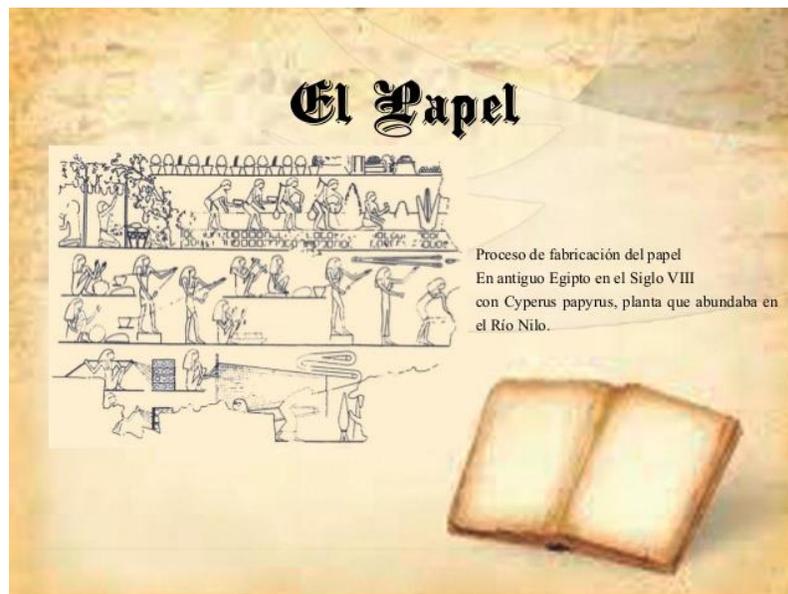
La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared

celular de las células vegetales, al ser observada en el microscopio es similar a un cabello humano, cuya longitud y espesor varía según el tipo de planta o árbol.

A pesar de que está formada por glucosas, los animales no pueden utilizar la celulosa como fuente de energía, ya que no cuentan con la celulasa, la enzima necesaria para romper los enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos y por ello los animales no pueden digerirla. Sin embargo, es importante incluirla en la dieta humana (fibra dietética) porque al mezclarse con las heces facilita la digestión y ayuda con el estreñimiento.

## 1.2 Historia del papel.

En el Antiguo Egipto se escribía sobre papiro (Figura 2), un vegetal muy abundante en las riberas del río Nilo. Fue el primer material que presentaba las propiedades asociadas al papel. En Europa, durante la Edad Media, se utilizó el pergamino, que consistía en pieles de becerros, ovejas, cabra, o de carnero, curtidas con NaOH y preparadas para recibir la tinta. No obstante este proceso resultaba costoso, por lo que a partir del siglo VIII se acostumbraba a borrar los textos de los pergaminos para reescribir sobre ellos perdiéndose de esta manera una cantidad inestimable de obras. [4]



**Figura 2.** Proceso de fabricación del papel en antiguo Egipto en el siglo VII. [4]

Antes de la invención del papel los escribas chinos utilizaban una punta rígida para escribir sobre tiras de madera o bambú, pero estos materiales no facilitaban

la escritura, además de que suponían un problema al momento de archivarlos. Después de la introducción del pincel de pelo, invento atribuido a Mêng T'ien en el siglo III a.c.,<sup>[4]</sup> se sustituyó el soporte por los primeros intentos de realizar papel a partir de residuos de tela, seda, la paja de arroz, y el cáñamo, e incluso del algodón. En Europa, la única materia prima utilizada eran trapos de lino y algodón, por lo que la aparición de la imprenta generó un aumento del uso del papel a partir del siglo XVII, provocando una escasez de estos materiales. Aunque se intentó utilizar diferentes materiales como sustituto, ninguno fue un éxito comercial hasta 1840 con la introducción del proceso mecánico de trituración de madera para fabricar pulpa, y en 1850 se introduce el primer proceso químico (Figura 3).



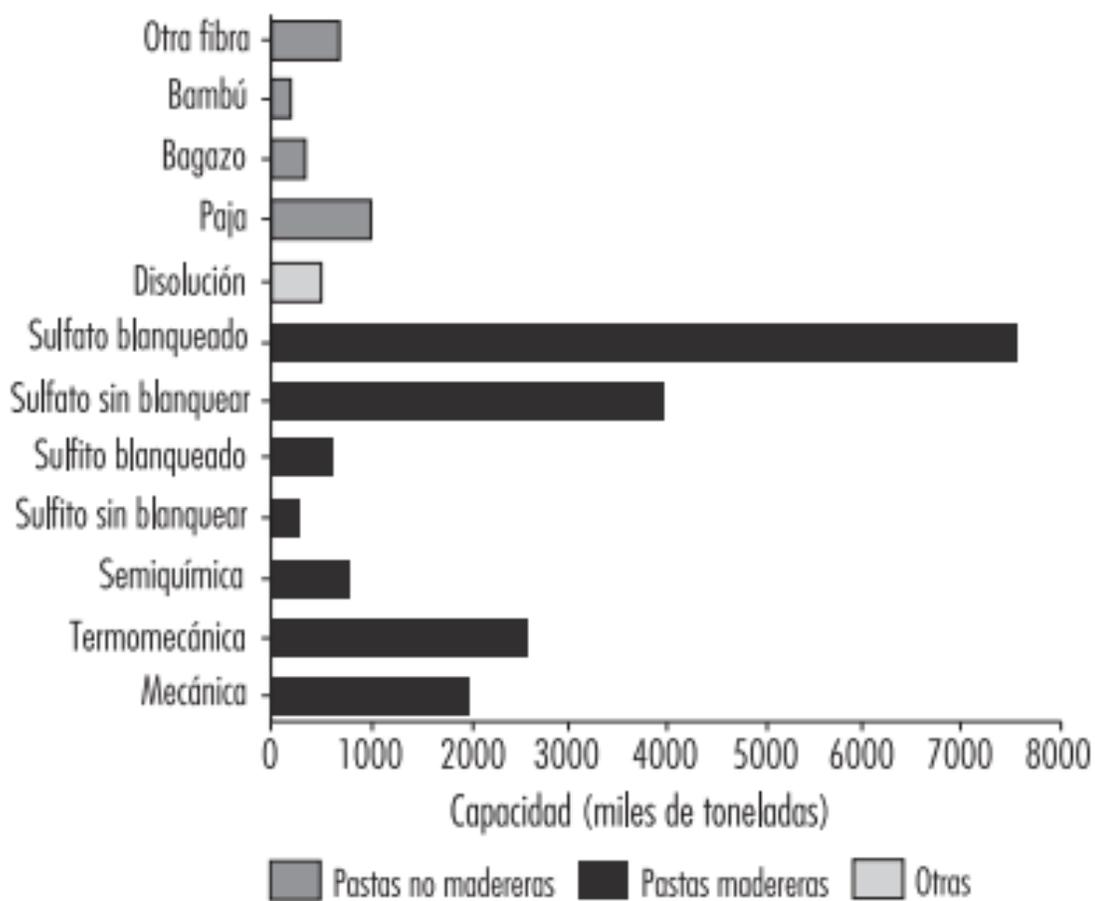
**Figura 3.** Primer proceso de obtención de papel 1840.<sup>[4]</sup>

Desde entonces el papel se ha convertido en uno de los productos emblemáticos de nuestra cultura, elaborándose no solo de trapos viejos o algodón sino también de gran variedad de fibras vegetales; además la creciente invención de colorantes permitió una generosa oferta de colores y texturas.

El papel y el cartón son residuos con valor económico, México ocupa el sexto lugar en reciclaje, con 4.9 millones de toneladas recicladas cada año, mismas que cubren 88% de las necesidades fibrosas del sector, mientras 12% corresponde a fibra virgen proveniente de material certificado, según la Cámara Nacional de las Industrias de la Celulosa y del Papel (Cámara del Papel). De 2000 a 2012 la Tierra perdió 2.3 millones de km<sup>2</sup> de bosques.

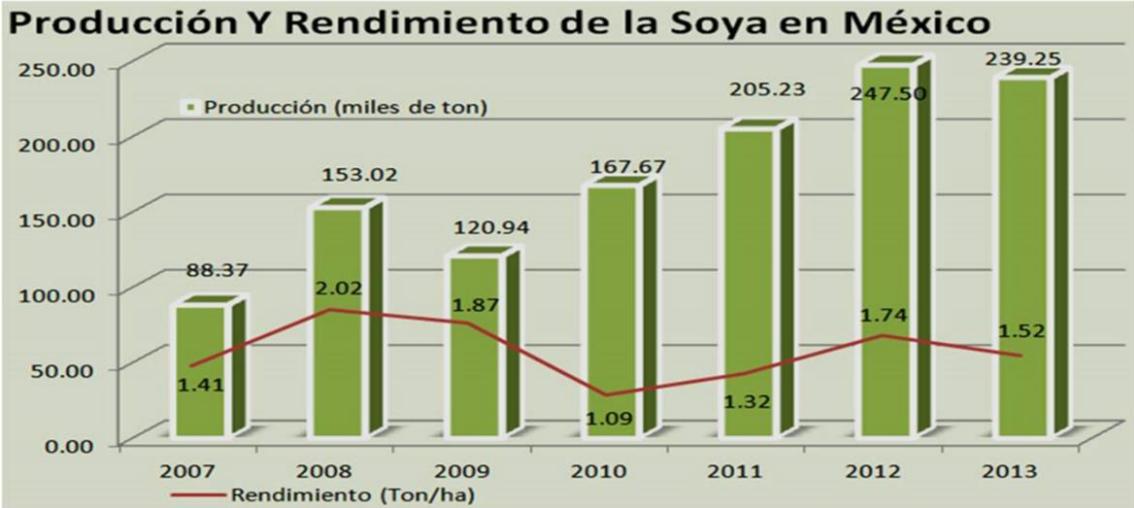
La estructura básica de la pasta y el papel es un entramado de fibras de celulosa (un polisacárido con 600 a 1,000 unidades de sacarosa) unidas mediante enlaces de hidrógeno. Una vez separadas del resto de componentes no celulósicos, mediante el proceso de elaboración de la pasta de papel, estas fibras tienen alta resistencia a la tracción, absorben los aditivos empleados para transformar la pasta en papel y cartón, y son flexibles, químicamente estables y blancas. Esos componentes no celulósicos son, en el caso de la madera, principalmente hemicelulosas (con 15 a 90 unidades iguales de sacarosa), ligninas (altamente

polimerizadas y complejas, fundamentalmente monómeros de fenilpropano; actúan como aglutinante de las fibras), extractos (grasas, ceras, alcoholes, fenoles, ácidos aromáticos, aceites esenciales, oleorresinas, esteroides, alcaloides y pigmentos colorantes), y minerales y otros compuestos inorgánicos. La proporción relativa de los componentes según la fuente de la fibra varía principalmente por la fuente de fibra para la fabricación de pasta y de papel es la madera de coníferas y de especies arbóreas de hoja caduca. Fuentes secundarias son la paja de trigo, el centeno y el arroz; cañas, como el bagazo; los tallos leñosos del bambú, lino y cáñamo, y fibras de semillas, hojas y cortezas, como las del algodón, el abacá y el henequén o sisal. La mayor parte de la pasta se hace de fibra virgen, aunque la producción de papel reciclado es cada vez mayor, habiendo pasado del 20 % en 1970 al 33 % en 1991. La producción a partir de la madera supuso un 88 % de la producción mundial de pasta en 1994 176 millones de toneladas Figura 4; en consecuencia, la descripción de los procesos de elaboración de la pasta y del papel del siguiente artículo se centra en la producción basada en la madera. Los principios básicos se aplican también a otras fibras.



**Figura 4.** Producción Mundial de pasta por tipo.<sup>[5]</sup>

México es el sexto procesador de soya y además productor de pasta y aceite de soya del mundo (Figura 5).



**Figura 5.** Producción y rendimiento de la Soya en México. [6]

México aproximadamente exporta 20,000 toneladas de pasta de soya a algunos países en el caribe y el potencial para exportación sigue creciendo. La soya es la oleaginosa de mayor importancia a nivel mundial por su gran cantidad de usos, derivado de su alto contenido de proteína y energía. La cascarilla de soya representa el 8 % del peso total de la composición de la soya, en la cual se contiene entre un 40 y 60 % de celulosa [7] en la Figura 6 podemos observar el grano de soya y alguno de sus derivados.



**Figura 6.** Soya y derivados. [7]

### 1.3 El papel y su estructura.

El papel es un material constituido por una delgada lámina elaborada a partir de pulpa de celulosa, una pasta de fibras vegetales molidas suspendidas en agua, generalmente blanqueada, y posteriormente secada y endurecida, a la que normalmente se le añaden sustancias como polipropileno o polietileno con el fin de proporcionarle características especiales. La unión de entre las redes fibrosas es lo que hace que se logre la resistencia en el papel. A través de la unión de las fibras entre ellas, pudiendo ser:

Natural donde el enlace físico-químico se logra con el agua o pequeños imanes donde el enlace es mediante puentes de hidrógeno.

Artificial donde la adición de productos adecuados, que mejoren la adherencia. [8]

Las fibras tienen una estructura muy diferenciada desde la periferia hasta el centro. La pared primaria, tiene una estructura fibrilar reticulada fibrilar. La mayor proporción de compuestos químicos corresponden a pectina, lignina y polis. La pared secundaria, que tiene la mayor proporción de celulosa y es subdividido en 3 zonas, entre las que se diferencian tanto en la orientación de las fibrillas celulósicas como en la composición química.

#### 1.3.1 Tipos de papel y sus usos.

**Papel Pergamino Vegetal:** Resistencia a la humedad así como a las grasas y a los aceites. Es utilizado para envolver mantequilla, margarina, carnes, quesos, etc. Así como para envasar aves y pescados. También se utiliza para envolver plata y metales pulidos.

**Papel Resistente a Grasas y Papel Glassine:** Estos papeles son muy densos y tienen un alto grado de resistencia al paso de las grasas y los aceites.

**Papel Tissue:** Son elaborados a partir de pulpas mecánicas o químicas, y en algunos casos de papel reciclado. Pueden ser hechos de pulpas blanqueadas, sin blanquear o coloradas. Este papel se utiliza para proteger algunos productos eléctricos, envases de vidrio, herramientas, utensilios, zapatos y bolsas de mano.

**Papeles Encerados:** Brindan una buena protección a los líquidos y vapores. Se utilizan mucho para envases de alimentos, especialmente repostería y cereales secos, también para la industria de los congelados y para varios tipos de envases industriales.

**Papeles para corrugar:** Se utilizan para fabricar las típicas cajas de color café con que se embalan televisores, electrodomésticos y productos para el hogar, que usualmente se pueden ver en los supermercados.

Papeles de Impresión y escritura: Como su nombre lo indica, son de uso diario en colegios y oficinas) su color usualmente es blanco. El papel típico es el de tus cuadernos escolares.

Cartulinas: Se emplean para fabricar los envases de pasta dental, perfumes, detergentes, de los cereales para el desayuno, de la leche líquida de larga vida, etc.

Papel para periódico: En estos papeles se imprimen los diversos periódicos que circulan a diario por todo el país.

El papel Reciclado: Se consigue utilizando desecho de papel como materia prima se tritura el papel usado, se añade agua, se aplican los diferentes sistemas de depuración.

Papel Kraft: Es muy resistente, por lo que se utiliza para la elaboración de papel tissue, papel para bolsas, sacos multicapas y papel para envolturas, asimismo, es base de laminaciones con aluminio, plástico y otros materiales, (Figura 7).



**Figura 7.** Diferentes presentaciones de papel reciclado. <sup>[9]</sup>

#### 1.4 Proceso de fabricación del papel a partir de celulosa virgen.

Al elaborarse la pasta, los enlaces dentro de la estructura de la madera se rompen mecánica o químicamente. Las pastas químicas se pueden producir en medio alcalino o en medio ácido. La mayor parte de la pasta se obtiene por el procedimiento al sulfato, seguida por los métodos mecánicos (semiquímico,

termomecánico y mecánico) y por el procedimiento al sulfito. Los procesos de elaboración de la pasta difieren en el rendimiento y la calidad del producto, por otro lado los métodos químicos, difieren los productos químicos utilizados y en la proporción que puede recuperarse para reutilización.

**Pasta mecánica:** Las pastas mecánicas se producen triturando la madera contra una piedra o entre placas metálicas, para que se separen las fibras. La acción de las máquinas rompe estas fibras de celulosa, por lo que la pasta resultante es más débil que la separada químicamente. La lignina que une la celulosa a la hemicelulosa no se disuelve, simplemente se ablanda, permitiendo que las fibras se asienten fuera de la estructura de la madera. El rendimiento (proporción de la madera inicial en la pasta) suele ser superior al 85 %. Algunos métodos mecánicos de formación de pasta utilizan también productos químicos (por ejemplo, las pastas quimiomecánicas); sus rendimientos son más bajos porque eliminan más cantidad de materiales no celulósicos. En la elaboración de la pasta por raspado de la madera sobre una muela de piedra, el método mecánico más antiguo e históricamente el más usual, las fibras se extraen de trozos cortos de tronco presionados contra un cilindro rotatorio abrasivo.

Uno de los primeros métodos de producción de pasta mecanoquímica implica la precocción de los troncos con vapor antes de hervirlos en licores de pasta química, y su paso posterior a través de molinos con muelas de piedra para obtener pastas de "madera quimiomolida". El tratamiento moderno de pasta mecanoquímica emplea discos refinadores con tratamiento, durante o después del refinado. Las pastas así producidas se denominan mecanoquímicas o termomecanoquímicas, según el refino se haya producido a presión atmosférica o a alta presión. La pasta química se produce disolviendo químicamente la lignina dispuesta entre las fibras de la madera, con lo cual se separan éstas sin dañarse de forma sustancial. Como en estos procesos se eliminan muchos de los componentes no fibrosos de la madera, los rendimientos son normalmente del 40 al 55 %. El procedimiento implica la cocción de las astillas y los reactivos en solución acuosa en un reactor que puede funcionar por lotes o de forma continua. En la cocción discontinua, el digestor se carga de astillas a través de una abertura superior, se añaden los digestores químicos, y el contenido se cuece a temperatura y presión elevadas. Una vez se termina la cocción, se libera la presión fuera del digestor la pasta delignificada hacia un tanque de contención.

En la digestión continua, las astillas precocidas con vapor se introducen en el digestor a un ritmo constante. Las astillas y los reactivos se mezclan en la zona de impregnación, en la parte superior del digestor, y entonces se van desplazando

desde la zona superior de cocción a la inferior y a la zona de lavado, antes de soplarlas al tanque.

Hoy día, en muchas de las operaciones de preparación de pasta, los digestores químicos se recuperan. De este modo pueden reconstituirse a partir del licor de cocción empleado, y además se recupera energía calorífica quemando los componentes orgánicos de la madera disueltos. La electricidad y el vapor resultantes suministran parte, si no la totalidad, de las necesidades energéticas de la fábrica.

El procedimiento al sulfato produce una pasta más fuerte y oscura, y requiere la recuperación química para poder competir económicamente. Su punto de partida está en el procedimiento a la sosa (que utiliza únicamente hidróxido sódico para la digestión) y comenzó a adquirir importancia en la industria del año de 1930 al de 1950 con el desarrollo del blanqueo por dióxido de cloro y la implantación de procedimientos químicos de recuperación, que también producen vapor y energía para la fábrica. También desempeñó un papel importante el desarrollo de los metales anticorrosión, como el acero inoxidable, para manejar el entorno ambiental de las fábricas de pasta ácida y de pasta alcalina.

La mezcla de cocción (licor blanco) es hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ) y sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). La moderna pasta Kraft se transporta generalmente en digestores continuos con frecuencia revestidos de acero inoxidable. La temperatura del digestor se sube lentamente hasta unos  $170\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene a ese nivel durante 3 ó 4 horas. La pasta (llamada “parda”, por su color) se tamiza para separar los trozos de madera que hayan quedado sin digerir, se lava para separar la mezcla de cocción utilizada (ahora licor negro) y se envía o a la nave de blanqueado o a la de la máquina de producción de pasta. La madera sin digerir se devuelve al digestor o a la caldera para quemarla y producir energía.

El licor negro recogido del digestor y el “papel pardo” de los lavaderos contiene sustancias orgánicas disueltas cuya composición química exacta depende de las características de la especie de la madera y de las condiciones de la cocción. El licor se concentra por evaporación hasta que su contenido en agua es inferior al 40 %, y se pulveriza en la caldera de recuperación. La parte orgánica se consume como combustible, generando calor que se recupera en la parte superior del horno en forma de vapor a elevada temperatura.

La parte inorgánica no quemada se recoge en el fondo de la caldera como una mezcla fundida. El fundido fluye fuera del horno y se disuelve en una solución cáustica débil, obteniéndose un “licor verde” que contiene principalmente  $\text{Na}_2\text{S}$  disuelto y carbonato sódico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Este licor se bombea a una planta de

recaustificación, donde se clarifica y entonces reacciona con cal apagada  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando  $\text{NaOH}$  y carbonato cálcico  $\text{CaCO}_3$ . El licor blanco se filtra y se almacena para su ulterior uso. El  $\text{CaCO}_3$  se envía a un horno de cal, donde se calienta para regenerar cal viva ( $\text{CaO}$ ). La mezcla de cocción (licor blanco) es hidróxido sódico ( $\text{NaOH}$ ) y sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). La moderna pasta Kraft se transporta generalmente en digestores continuos con frecuencia revestidos de acero inoxidable. La temperatura del digestor se sube lentamente hasta unos  $170^\circ\text{C}$  y se mantiene a ese nivel durante 3 o 4 horas. La pasta se tamiza para separar los trozos de madera que hayan quedado sin digerir, se lava para separar la mezcla de cocción utilizada (ahora licor negro) y se envía o a la nave de blanqueado o a la de la máquina de producción de pasta. La madera sin digerir se devuelve al digestor o a la caldera para quemarla y producir energía.

El licor negro recogido del digestor y el “papel pardo” de los lavaderos contiene sustancias orgánicas disueltas cuya composición química exacta depende de las características de la especie de la madera y de las condiciones de la cocción. El licor se concentra por evaporación hasta que su contenido en agua es inferior al 40%, y se pulveriza en la caldera de recuperación.

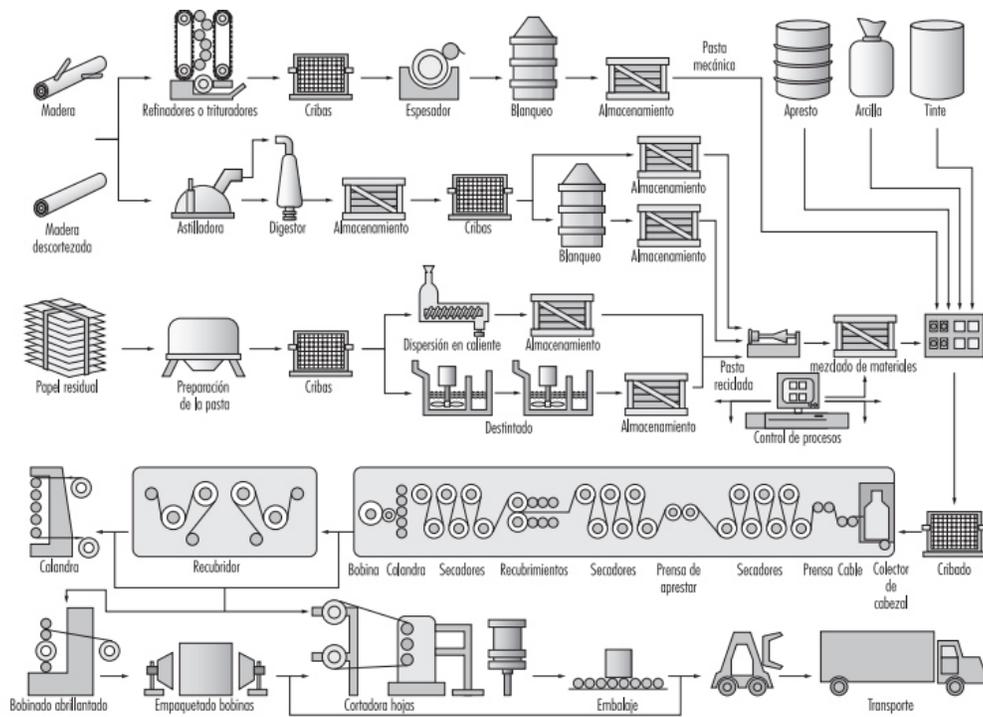
La parte orgánica se consume como combustible, generando calor que se recupera en la parte superior del horno en forma de vapor a elevada temperatura. La parte inorgánica no quemada se recoge en el fondo de la caldera como una mezcla fundida. El fundido fluye fuera del horno y se disuelve en una solución cáustica débil, obteniéndose un “licor verde” que contiene principalmente  $\text{Na}_2\text{S}$  disuelto y carbonato sódico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Este licor se bombea a una planta de recaustificación, donde se clarifica y entonces reacciona con cal apagada  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando  $\text{NaOH}$  y carbonato cálcico  $\text{CaCO}_3$ . El licor blanco se filtra y se almacena para su uso. El  $\text{CaCO}_3$  se envía a un horno de cal, donde se calienta para regenerar cal viva  $\text{CaO}$ .

El gas que sale contiene  $\text{SO}_2$  se enfría y se pasa a través de una torre de absorción en la que se combina con amoníaco para regenerar el licor de cocción. Finalmente, el licor se filtra, se refuerza con  $\text{SO}_2$  y se almacena. El amoníaco no se puede recuperar porque se transforma en nitrógeno y agua en la caldera de recuperación.

En la pasta al sulfito de magnesio, al quemar el licor concentrado se obtiene óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y  $\text{SO}_2$ , que se recuperan fácilmente. No se produce fusión en este proceso; se recoge bastante  $\text{MgO}$  del escape de gas y se apaga con agua para producir hidróxido de magnesio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . El  $\text{SO}_2$  se enfría y se combina con el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en una torre de absorción para reconstituir el licor de cocción. El

bisulfito de magnesio  $Mg(HSO_3)_2$  se refuerza con  $SO_2$  y se almacena. Es posible una recuperación del 80 al 90 % de los reactivos de cocción.

La recuperación del licor de cocción de la base de sulfito sódico es más complicada. Se incinera el licor de cocción concentrado utilizado y aproximadamente el 50 % del azufre se transforma en  $SO_2$ . El resto de azufre y de sodio se recoge del fondo de la caldera de recuperación como una fusión de  $Na_2S$  y  $Na_2CO_3$ . Esta se disuelve para producir licor verde, que se transforma en bisulfito sódico ( $NaHSO_3$ ) en varios pasos. El  $NaHSO_3$  se refuerza y se almacena. El proceso de recuperación produce algunos gases sulfurados, en particular sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), este proceso puede observarse en la Figura 8. [5]



**Figura 8.** Ilustración de la secuencia de procesos en las operaciones de fabricación de pasta y de papel. [9]

### 1.5 Proceso de fabricación del papel a partir de fibras secundarias (papel tipo Kraft).

El uso de residuos o de papel reciclado como materia prima para la preparación de pasta ha aumentado en el transcurso de las últimas décadas, hasta el punto de que algunas papeleras dependen casi completamente del papel de desecho. En

algunos países, este último se separa del resto de los residuos domésticos, en origen, antes de su recogida.

En otros se realiza una separación por clases (por ejemplo, cartón ondulado, papel prensa, papel de calidad, papel mezclado) en plantas especiales de reciclaje. El papel reciclado se puede retransformar en pasta en un proceso relativamente suave, que utiliza agua y a veces NaOH.

Los pequeños trozos de metal y de plástico se separan durante o después de la reconversión en pulpa, utilizando detritus sedimentado, ciclones o centrifugación. Las sustancias de relleno, colas y resinas se eliminan en la fase de lavado por corriente de aire a través de los lodos de la pasta, en ocasiones con la adición de agentes floculantes. La espuma contiene sustancias químicas indeseables y se retira. La pulpa se destinta empleando una serie de lavados que pueden incluir o no el uso de reactivos químicos (por ejemplo, detergentes tensioactivos) para disolver las impurezas restantes, y agentes blanqueantes que aclaran la pulpa. El blanqueo tiene la desventaja de que puede reducir la longitud de la fibra y, por consiguiente, disminuir la calidad final del papel.

Los agentes blanqueantes utilizados en la producción de pasta reciclada son en general similares a los empleados en las operaciones de abrillantado de la pasta mecánica. Después de las operaciones de rebatido de la pasta y de destintado, la producción de hojas de papel continúa de una forma muy semejante a la utilizada empleando pasta de fibra virgen.

Los productos finales de la fábrica de pasta y de papel dependen del proceso de preparación de la pasta, pero pueden incluir pasta papelera y varios tipos de productos de papel y cartón. Por ejemplo, la pasta mecánica, relativamente frágil, se transforma en productos de un solo uso, como papel prensa y papel de seda. La pasta Kraft se transforma en productos de papel de uso múltiple, como papel de escritorio de alta calidad, libros o bolsas para comestibles. La pulpa al sulfito, que es celulosa fundamentalmente, se puede utilizar en diversos productos finales, tales como papeles especiales, rayón, película fotográfica, TNT, plásticos, adhesivos y hasta componentes para helados y dulces. Las pastas mecano-químicas son excepcionalmente consistentes, ideales para la estructura necesaria para los recipientes de cartón ondulado. Las fibras de la pasta de papel reciclado son generalmente más cortas, menos flexibles y menos permeables; por consiguiente, no pueden utilizarse en productos de papel de alta calidad. El papel reciclado se utiliza, por tanto, para fabricar productos suaves y blandos, como el papel de seda, el papel higiénico, las toallitas y las servilletas de papel. Para producir pasta papelera, la suspensión de pasta se tamiza una vez más y se ajusta su consistencia (4 al 10 %) antes de que esté preparada para la máquina.

Entonces se extiende en una tela metálica móvil o malla de plástico en el extremo húmedo de la máquina de pasta, donde los operadores vigilan la velocidad de la cinta en movimiento y el contenido en agua las prensas y la tapa del secador pueden verse en la zona superior izquierda; en las fábricas modernas, los trabajadores emplean gran parte del tiempo salas de control. El agua y el filtrado se extraen a través de la cinta eliminando la humedad de la fibra. La hoja de pasta pasa a través de una serie de rodillos rotatorios (“prensas”) que escurren el agua y el aire hasta que la consistencia es del 40 al 45 %. Se hace entonces flotar la hoja a través de una serie de pisos de secadores de aire caliente hasta que la consistencia sea del 90 al 95 %. Finalmente, la lámina continua se corta en pliegos y se apila en balas. Las balas de pasta se comprimen, se embalan y se empaquetan en resmas para su almacenamiento y transporte. Aunque a primera vista parece bastante similar a la producción de hojas de pasta papelera, la fabricación de papel es bastante más compleja. Algunas papeleras emplean un surtido de diferentes pastas para optimizar la calidad del papel, por ejemplo una mezcla de madera dura, madera blanda, Kraft, sulfito, pasta mecánica o reciclada. Dependiendo del tipo de pasta utilizada, hay que seguir una serie de pasos para obtener la hoja de papel. Generalmente, la pasta papelera seca se rehidrata, al tiempo que se diluye la pasta de alta consistencia almacenada.

Las fibras de la pasta se pueden sacudir para aumentar la zona de enlaces entre fibras para así mejorar la persistencia de la hoja. La pasta se mezcla con aditivos del extremo húmedo y se pasa a través de un conjunto final de cribas y lavaderos. Entonces la pasta queda preparada para la máquina de papel. El esparcidor de la pasta y el cabezal distribuyen una suspensión fina (1 a 3 %) de pasta depurada, en una rejilla móvil (semejante a la de la máquina de pasta, sólo que a una velocidad mucho mayor, en ocasiones a más de 55 km/h) que forma con las fibras una fina lámina afieltrada.

La lámina se desplaza a través de una serie de rodillos de prensado a la sección de secado, donde unos rodillos calentados con vapor evaporan gran parte del agua restante. En esta etapa se han desarrollado por completo los enlaces de hidrógeno entre las fibras. Finalmente, el papel se pasa por la calandria y se enrolla en bobinas.

El calandrado es el proceso por el cual se alisa la superficie del papel y se reduce su espesor. El papel seco alisado así obtenido se enrolla en una bobina, se etiqueta y se transporta al almacén; nótese el papel residual bajo la bobina y el trabajador en el panel de control abierto).

Los aditivos del “extremo seco” se pueden añadir antes del calandrado sobre la máquina, o en las operaciones de preparación, “fuera de máquina”, en el sector de

transformación de la industria. En los procesos de fabricación de papel se utilizan distintos productos químicos para dar a éste características específicas en la superficie y propiedades de la hoja. Los aditivos más corrientes son normalmente empleados en la proporción adecuada, aunque algunos, como la arcilla o caotín y el talco, pueden aumentar hasta más del 40 % el peso en seco de algunos papeles, la variedad de aditivos químicos que se pueden utilizar para productos y fines específicos; algunos de ellos se emplean en concentraciones muy.

El proceso de fabricación de cartón se asemeja a los de producción de pasta o de papel. Se dispersa sobre una rejilla metálica móvil una suspensión de pasta papelería y agua, se extrae el agua, y la hoja se seca y se almacena como una bobina. El procedimiento difiere en cuanto al modo en que se forma la hoja para darle grosor, en la combinación de múltiples capas y en los procesos de secado. El cartón se puede fabricar en hojas formadas por una o por varias capas, con núcleo o sin él.

Los satinados o estucados, las cortinas de vapor y capas múltiples se añaden de acuerdo con la finalidad, para proteger el contenido del agua y de los golpes. <sup>[5]</sup>

#### 1.6 Fabricación de papel a partir de cascarilla de soya.

Al utilizar cascarilla de soya para la elaboración de papel, la soya se puede transformar en pasta en un proceso relativamente suave, que utiliza agua e hidróxido de sodio (NaOH). Los pequeños trozos de cascarilla, y otras impurezas se separan durante o después de la reconversión en pulpa. La pulpa se destinta empleando una serie de lavados que pueden incluir o no el uso de reactivos químicos para disolver las impurezas restantes. <sup>[5]</sup>

#### 1.7 Propiedades físicas del papel.

Las propiedades físicas son las que incluyen las pruebas de resistencia a la tensión, a la explosión, al rasgado y al doblado, así como pruebas como la rigidez, dureza, lisura, densidad, gramaje y calibre. <sup>[10]</sup>

### *1.7.1 Gramaje del papel.*

El gramaje se define como la masa por unidad de área, expresada en gramos sobre metro cuadrado ( $\text{g/m}^2$ ), como se describe en la ecuación 1.

$$\text{Gramaje} = \text{masa de papel en g} / \text{área del papel en m}^2 = (\text{g/m}^2) \quad (1)$$

La importancia del gramaje radica en que el peso afecta a todas las propiedades físicas.

Factores que afectan el gramaje:

- 1.- Variaciones sobre áreas relativamente grandes, de un metro cuadrado o más.
- 2.- Bandas pesadas y ligeras presentes en el papel.
- 3.- Variaciones sobre distancias relativamente cortas, ocasionadas por remolinos y corrientes en la caja de entrada.
- 4.- Diferencias entre manchas muy cercanas, lo que se considera variaciones en la formación.

### *1.7.2 Calibre del papel.*

El calibre del papel se define como la distancia perpendicular entre las dos superficies principales de papel o cartón.

La importancia del calibre del papel, es que afecta las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del papel. Por ejemplo, el calibre uniforme es muy importante en los papeles para imprimir.

### *1.7.3 Densidad Aparente.*

La densidad del papel es la propiedad del papel que tiene relación con la porosidad, rigidez, dureza, y la resistencia del papel; además influye en todas las propiedades ópticas y físicas. La densidad se expresa en gramos por centímetro cúbico y se calcula dividiendo el peso en gramos por metro cuadrado entre el calibre en micras. En ocasiones se la denomina densidad aparente por el error cometido en la medición del calibre y su valor real.

La densidad es afectada por muchos factores que se dividen en tres grupos:

- 1.- Factores que afectan la cantidad de unión.

2.- Presencia de materiales que llenan el hueco de la hoja.

3.- El satinado.

#### *1.7.4 Porosidad del papel.*

Los papeles comerciales contienen 70% de aire debido a: poros reales, cuyas aberturas no se extienden por entero a través de la hoja, recesos, aberturas conectadas a una sola superficie, huecos, espacios de aire que no están conectados con ninguna de las dos superficies.

Medida de la porosidad:

Peso específico de la celulosa es una indicación de la porosidad podrá lograrse si se mide la resistencia del papel, de dimensiones dadas, al paso del aire en condiciones estandarizadas de presión, temperatura y humedad relativa. El flujo de aire través del papel es directamente proporcional a la diferencia de presión (en el caso de pequeñas diferencias), al tiempo del flujo, y al área efectiva de la muestra y es inversamente proporcional al calibre de la muestra. Por lo general la resistencia del papel al aire se mide con el densímetro de Gurley. La porosidad es un factor muy importante que influye en la absorción de las tintas y adhesivos.

#### *1.7.5 Porcentaje de humedad del papel.*

Esta propiedad se define como la pérdida de peso de la muestra, secada bajo condiciones específicas a peso constante a la temperatura de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , como se indica en la ecuación 2.

$$\text{Contenido porcentual de Humedad} = \frac{(\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{final}}) \times 100}{\text{Peso}_{\text{inicial}}} \quad (2)$$

#### *1.7.6 Prueba de Cobb o absorción de agua.*

Esta propiedad permite determinar la capacidad de absorción de agua en el papel durante un cierto tiempo. Se insertó sobre una muestra de papel tarada, un anillo metálico de un área interna de  $10 \text{ cm}^2$  en la cual se agregara 10 ml de agua destilada o desionizada entre  $22$  y  $24^\circ\text{C}$ , luego  $10 \pm 2$  segundos de la expiración del tiempo determinado para el test (120 segundos), se retiró rápidamente el agua,

se ubicó la muestra de papel entre papeles absorbentes y se pasó un rodillo de 10 ± 0.5 kg para retirar el exceso de agua que ha quedado en la superficie.

A continuación se procedió a pesar la muestra en una balanza de precisión 0.001g, la diferencia de peso corresponde al número Cobb que se expresó g/m<sup>2</sup>.

## 1.8 Propiedades mecánicas del papel.

Las pruebas más comunes que se realizan al papel son: resistencia a la tensión, y a la compresión. Ninguna de ellas es una medida fundamental sino más bien una combinación de factores tales como la flexibilidad, resistencia de unión y resistencia de las fibras. Estos factores, a su vez, dependen del tipo de fibra, el largo y grueso de éstas, sus imperfecciones, la flexibilidad de las fibras individuales, el diseño de la red que forman las fibras etc.

### *1.8.1 Pruebas de resistencia a la Tensión.*

Resistencia a la tensión es la fuerza máxima de tensión desarrollada en una muestra de prueba antes que se rompa en una evaluación de la tensión realizada para que se rompa bajo las condiciones prescritas. La resistencia a la tensión (como se utiliza aquí) es la fuerza por ancho de unidad de la muestra de prueba, se da en libras por pulgada de ancho en el sistema inglés, kilogramos por metro en el sistema métrico y en Newtons por metro o Kilonewtons por metro en el SI.

Factores que afectan la resistencia a la tensión.

La resistencia a la tensión es siempre mayor en la dirección de la máquina que en la dirección transversal debido al mayor alineamiento de fibras en la dirección de la máquina. La relación entre ambas tensiones indica la exactitud de la hoja.

La cantidad y calidad de unión de las fibras es el factor más importante entre los que afectan la resistencia a la tensión, un aumento en la unión ya sea por un batido más prolongado o por un aumento en el prensado húmedo, aumentará la resistencia a la tensión, pero ésta será siempre mucho menor que la resistencia a la tensión de una fibra cuando ambas se expresan en función del área transversal. La resistencia a la tensión tiende a mostrar una leve caída si se bate excesivamente la pulpa (por la destrucción de la estructura de las fibras), pero no hay disminución en la resistencia a la tensión cuando la hoja aumenta en densidad mediante el prensado húmedo. En general y abreviando podemos concluir que la

resistencia es proporcional a la raíz cuadrada del largo promedio de las fibras por peso.

Importancia de la resistencia a la tensión.

Es importante en los periódicos y en otros papeles impresos en imprentas continuas ya que ayuda a evitar la rotura. También es importante en las bolsas y en los papeles para envolver, el papel engomado, retorcido, la cuerda para paquetes y los papeles para forrar cables. Como caso particular de la tensión tendremos que citar la tensión en dirección z ya que el papel al ser una estructura tridimensional tiene una resistencia normal a la hoja que es lo que se llama tensión en dirección z.

### *1.8.2 Pruebas de Resistencia a la compresión y/o Prueba de Mullen.*

Se define como la presión hidrostática requerida para romper el papel cuando se le deforma en una esfera aproximada de 30.5 mm de diámetro y a una velocidad controlada de carga.

Difieren en el tamaño del área de prueba lo que afecta la presión para la explosión. Los resultados obtenidos en el probador de resistencia a la explosión depende de la velocidad con que se aplica la presión, por lo tanto es mejor utilizar métodos impulsados por motor, también afectan a los resultados de la prueba, la presión de agarre, la presencia de aire en el sistema hidráulico, el calibrado del medidor de presión, la agudeza de las orillas del orificio, y también la temperatura de la atmósfera y la humedad en el momento que se realiza la prueba. Factores que afectan la resistencia a la explosión. Se demostró que durante el secado de los papeles comerciales es posible que éstos pierdan resistencia a la explosión aunque gana resistencia a la tensión si el porcentaje de elongación disminuye suficientemente mediante tensión en la hoja húmeda.

Hay dos factores causantes de la resistencia a la explosión:

1.-El largo de la fibra.

2.- La unión entre fibras

Un largo superior representa un aumento en la resistencia a la explosión. Pero lo que más influye en la resistencia a la explosión es la unión entre fibras. El batido aumenta la resistencia a la explosión a todos los rangos pero un batido excesivo produce una disminución debido a la desintegración de la fibra. La resistencia a la explosión es una propiedad interna de la hoja. El encolado superficial con cola producirá un aumento en la resistencia de explosión. Es proporcional al gramaje. Esta prueba de resistencia a la explosión es una de las más antiguas, aún se

utiliza mucho para el control de la fábrica en forma rutinaria y para pruebas acerca de las especificaciones debido a su sencillez.<sup>[10]</sup>

### 1.9 Nanotecnología y su alcance.

La nanotecnología es la fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales a través del control y ensamblado de la materia a la escala del nanómetro (0.1 a 100 nanómetros), así como la aplicación de nuevos conceptos y propiedades que surgen como consecuencia de esa escala tan reducida.<sup>[11]</sup>

El crecimiento industrial y económico a nivel global, ha contribuido a una mejor calidad de vida y bienestar para toda la sociedad. Sin embargo, actualmente surge una preocupación que involucra a que cada sistema de producción industrial el cual genera una considerable cantidad de subproductos que pueden afectar de forma negativa a nuestro medio ambiente.

El mundo de la tecnología es diverso, lleno de aplicaciones y día a día nos sorprende con nuevos desarrollos e innovaciones. Detrás de un nuevo producto que hace su aparición en el mercado hay una compleja actividad de investigación, diseño, desarrollo e innovación, derivada de un conocimiento acumulado que traza una línea de tendencia hacia resultados cada vez más complejos pero con una riqueza incremental en eficiencia y utilidad.

La nanotecnología representa hoy en día, una de las más novedosas innovaciones científicas. Con la evolución hacia el control de la materia a escalas del nanómetro, se están consiguiendo sorprendentes resultados en la manufactura de productos con novedosas propiedades y aplicaciones de alto impacto.

La nanotecnología ha permitido el desarrollo de nuevas tecnologías que permiten procesos más económicos y amigables con el medio ambiente, la aplicación de nanomateriales en papel reciclado y la producción de micr y nanocelulosa a partir de desechos orgánicos tales como, por ejemplo, la cáscara de soya, han obtenido importantes resultados que reducen el impacto ambiental.

### 1.10 Nanopartículas.

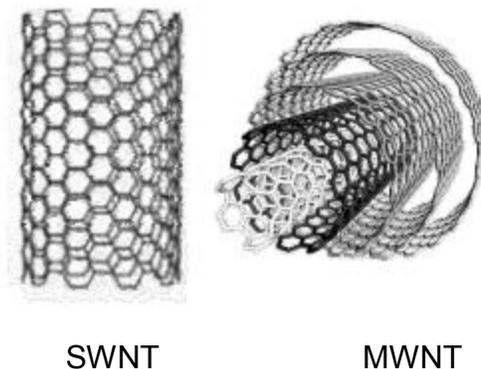
Una nanopartícula es una partícula con dimensión menor que 100 nm. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en campos tales como biomédicos, ópticos, electrónicos, nanoquímica, o agricultura.<sup>[12]</sup>

Las partículas están calificadas por su diámetro<sup>[13]</sup>, las partículas ultrafinas son las mismas que las nanopartículas entre 1 y 100 nanómetros en tamaño. Las partículas finas están entre los 100 y 2,500 nanómetros. Las partículas gruesas cubren un rango de entre 2,500 y 10,000 nanómetros.

La investigación de nanopartículas es un área de intenso interés científico debido a su potencial en aplicaciones biomédicas, ópticas y electrónicas.<sup>[14]</sup>

#### 1.10.1 Nanopartículas de carbono multicapa MWCNT.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de capas, los nanotubos de carbono de capa múltiple (MWNT de las siglas del inglés Multi Walled Carbon Nanotubes), que son aquellos formados por capas concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito y los nanotubos de carbono de capa única, que se puede describir como una capa bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico (SWNT, abreviaturas derivadas de la denominación inglesa Single Wall Carbon Nanotube), en la Figura 9 se muestran los ejemplos representativos.<sup>[15,16]</sup>



**Figura 9.** Tipos de nanotubos de carbono dependiendo del número de capas.

Propiedades y aplicaciones de los nanotubos de carbono.

Desde su descubrimiento en 1991 por Sumio Iijima<sup>[16]</sup> ha habido un enorme interés en optimizar la síntesis de estos nanotubos de carbono y aplicar sus propiedades en nanotecnología y en ciencia de materiales en general. Entre las propiedades de los nanotubos que más destacan se encuentran su elevado módulo de Young (1-2 TPa)<sup>[18, 19, 20, 21]</sup> que hace que estos materiales se

encuentren entre los materiales más elásticos conocidos con una constante de elasticidad seis veces superior a la del acero de altas presiones y su resistencia a la tracción que puede alcanzar más de diez veces la de las fibras más resistentes como el Kevlar. Esta propiedad de sufrir deformación y estiramiento sin rotura ha hecho que los nanotubos de carbono encuentren aplicación como puntas de microscopio de fuerza atómica y de efecto túnel, con resolución casi atómica donde se requiere que el cabezal de lectura recorra la superficie de la cual se pretende obtener el mapa atómico sin que sufra ruptura durante el barrido.

La conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono es destacable, estimada en  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>. En el caso de los nanotubos de carbono conductores, se ha descrito que un electrón en el interior del nanotubo experimenta una conducción sin impedimento alguno y con un movimiento uniformemente acelerado en función del campo eléctrico. La morfología de los nanotubos de carbono de pared única SWNT se caracteriza por un cilindro de diámetro constante de 1 a 3 nm y de una longitud variable que puede alcanzar hasta varios milímetros. La alta relación de aspecto (longitud/diámetro) a veces superior a  $10^6$  unida a la alta conductividad <sup>[21]</sup> hace que estos materiales puedan considerarse como “cables moleculares” cuando el nanotubo es de tipo conductor. Por otro lado, los nanotubos de tipo semiconductor son muy interesantes para desarrollar transistores de efecto campo de escala manométrica. <sup>[22]</sup>

### *1.10.2 Nanopartículas de grafeno.*

Las nanopartículas de grafeno se producen a partir del grafito, tienen una estructura nanométrica, bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, ligeramente plana, con ondulaciones de un átomo de espesor. Este material surge cuando pequeñísimas partículas de carbono se agrupan de forma muy densa en láminas de dos dimensiones muy finas (tienen el tamaño de un átomo), y en celdas hexagonales.

Propiedades y aplicaciones de las nanopartículas de grafeno.

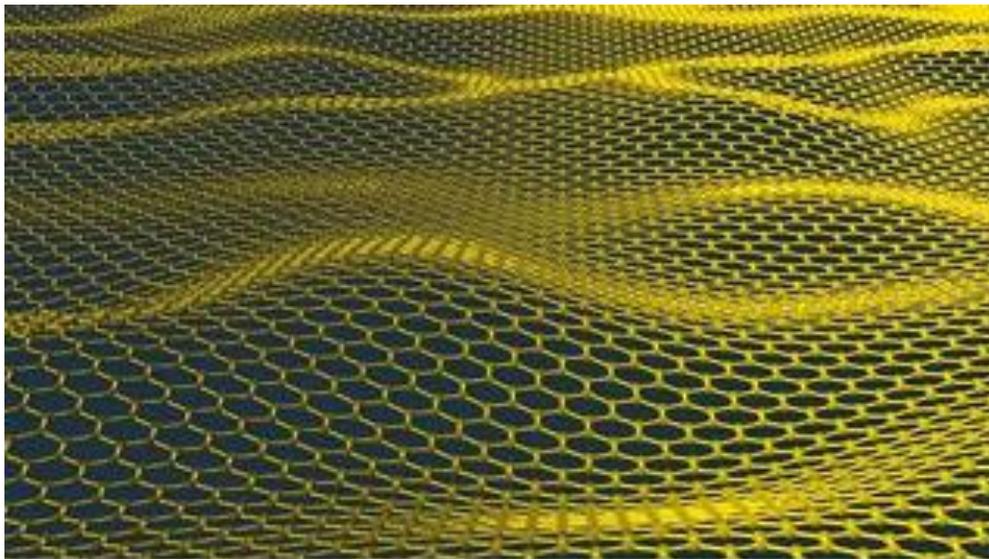
La estabilidad en su estructura laminar, el arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones desplazándose a través de esta planicie bidimensional se han visto reflejadas en un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que hacen del grafeno un material único (Figura10).

El grafeno puede servir como material en la fabricación de aviones, satélites espaciales o automóviles, haciéndolos más seguros. También en la construcción de edificios, pues los convertiría en más resistentes.

Pero, sobre todo, destacan sus aplicaciones en el campo de la electrónica, donde a través de su capacidad para almacenar energía puede dotar a las baterías de una mayor duración y un menor tiempo de carga, establecer conexiones más rápidas e incluso contribuir a mejorar el medio ambiente sustituyendo a materiales contaminantes que hoy en día nos vemos obligados a utilizar. <sup>[23]</sup>

No hay que olvidar su relevancia en el ámbito de la salud. Las prótesis de grafeno podrían sustituir a las actuales, de diversos materiales, o incluso se podría aplicar para mejorar el tratamiento de algunas enfermedades.

Por todo esto, no es de extrañar que se diga que su utilidad es prácticamente ilimitada y que las barreras a su aplicación únicamente son las de la imaginación humana. <sup>[24]</sup>



**Figura 10.** Representación de la estructura bidimensional de grafeno. <sup>[25]</sup>

El comportamiento mecánico de un material como el Grafeno expresa la relación entre su respuesta o deformación y el efecto de una carga aplicada o fuerza.

Existen básicamente tres esfuerzos o cargas a los cuales un material puede ser sometido: tensión, compresión y corte. Todos ellos caracterizan de manera importante al material, sin embargo, es el ensayo de tensión el que más información proporciona. <sup>[26]</sup>

Entre los parámetros que suelen obtenerse a partir de un ensayo de tracción se encuentran: módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia a la tracción, porcentaje de elongación, entre otros. La investigación en el contexto de los

nanotubos de carbono revela que éstos poseen una elevada fuerza intrínseca lo que los posiciona como el material más fuerte de la naturaleza. <sup>[27]</sup>

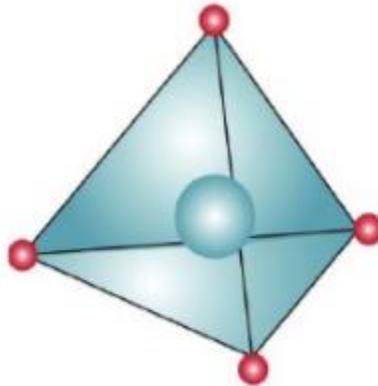
Los resultados obtenidos al medir las propiedades mecánicas del grafeno fueron extraordinarios. El grafeno exhibe un módulo elástico o módulo de Young de aproximadamente 1TPa lo que lo revela como un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse y, sin embargo, simultáneamente presenta elevada flexibilidad que se evidencia en la formación de pliegues y dobleces en sus hojas. <sup>[28]</sup> El grafeno posee, además, una fuerza de ruptura de 42 N/m lo que representa la fuerza intrínseca de una hoja de Grafeno libre de defectos. <sup>[29]</sup>

Así mismo sustenta deformaciones elásticas reversibles de hasta un 20% valor por demás superior a cualquier otro cristal. <sup>[30]</sup>

### 1.10.3 Nanopartículas de dióxido de silicio $SiO_2$ .

El dióxido de silicio es uno de los compuestos más abundantes en el planeta. Es el principal componente de los materiales naturales como la arena y el cuarzo, físicamente lo encontramos como un polvo blanco fino compuesto de partículas de Dióxido de Silicio que van desde 10 - 30 nanómetros de diámetro. <sup>[31]</sup>

Su estructura tetraédrica, está conformada por 4 átomos de oxígeno y un átomo de silicio, que generan una red tridimensional muy resistente, pero a su vez variable, ya que el enlace formado entre el oxígeno y el silicio es flexible y su ángulo puede encontrarse entre  $100^\circ$  y  $170^\circ$ , Figura 11. <sup>[32]</sup>



**Figura 11.** Estructura tetraédrica del dióxido de silicio. En color rojo se ilustran los átomos de oxígeno y en azul el átomo de silicio. <sup>[33]</sup>

La función principal de la mayoría de los nanomateriales con dióxido de silicio disponibles en el mercado, es brindar protección duradera y efectiva contra la humedad, las grasas y la contaminación, para cualquier tipo de material.

Entre algunas de las ventajas que ofrece el dióxido de silicio como material para la manufactura de recubrimientos son los siguientes:

- 1.- Son nanorecubrimientos invisibles al ojo humano y no alteran la percepción visual del material tratado.
- 2.- Protección contra la humedad, la grasa y la contaminación, esto como resultado de las modificaciones a nivel nanométrico que se realizan en las moléculas de dióxido de silicio.
- 3.- Pueden ser aplicados a una gran variedad de materiales, absorbentes y no absorbentes. Aunque el principio activo de estos recubrimientos sea siempre el dióxido de silicio, hay ciertos grupos de anclaje que son modificados para generar mayor afinidad con cada tipo de sustrato tratado.
- 4.- Se caracterizan por su baja toxicidad.
- 5.- Son resistentes a los rayos solares y cambios de temperatura como ocurre con el cuarzo y la arena. <sup>[33]</sup>

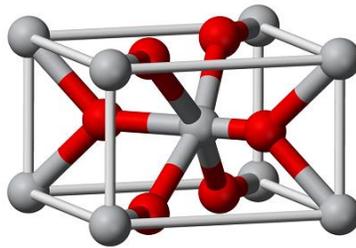
#### *1.10.4 Nanopartículas de dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>.*

El dióxido de titanio es anfótero lo que quiere decir que actúa como ácido o como base, <sup>[34]</sup> químicamente muy estable, no es atacado por compuestos orgánicos o inorgánicos y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y ácido fluorhídrico. <sup>[35]</sup>

Su estructura se puede observar en la Figura 12, además se descubrió que es un excelente fotocatalizador, lo que quiere decir que acelera las reacciones provocadas por la luz.

El dióxido de titanio a nanoescala que se fabrica para aplicaciones específicas es por un factor de aproximadamente 100 veces más fino que los pigmentos de TiO<sub>2</sub> y tiene otras propiedades físicas. El volumen de producción de cantidades de TiO<sub>2</sub> a nanoescala a menos del 1 por ciento del de pigmentos de TiO<sub>2</sub>. A diferencia de los pigmentos de TiO<sub>2</sub>, óxidos de titanio a nanoescala no se utilizan como aditivos alimentarios. Actualmente, se encuentran principalmente en las cremas de protección solar de factor alto, fibras textiles o conservantes de la madera.

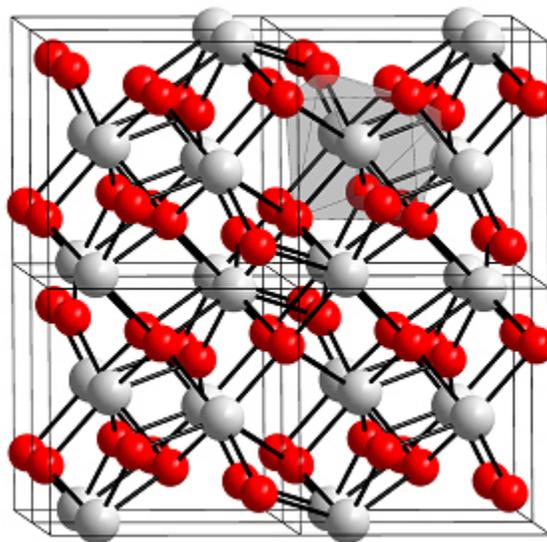
Para lograr mejores propiedades de dispersión y garantizar la fotoestabilidad, el TiO<sub>2</sub>, se recubren con materiales adicionales. La actividad fotocatalítica, que es otra característica de TiO<sub>2</sub>, se incrementa considerablemente a través de la alta relación de superficie a volumen de las nanopartículas en comparación con la de micropartículas.



**Figura12.** Estructura del óxido de titanio. <sup>[34]</sup>

#### 1.10.5 Nanopartículas de dióxido de circonio $ZrO_2$ .

Uno de los óxidos más ampliamente utilizados como base de diferentes nanomateriales es el dióxido de circonio (Figura 13). La causa se halla en que está considerado como uno de los materiales más estables químicamente,<sup>[35]</sup> además de que presenta unas inmejorables propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas, y que éstas se mantienen incluso a altas temperaturas.<sup>[36]</sup> El óxido de circonio es estabilizado en diferentes fases cristalinas, y éstas son las que determinan sus propiedades. A su vez, estas fases cristalinas están afectadas significativamente por el tamaño de nanopartícula.<sup>[37]</sup>



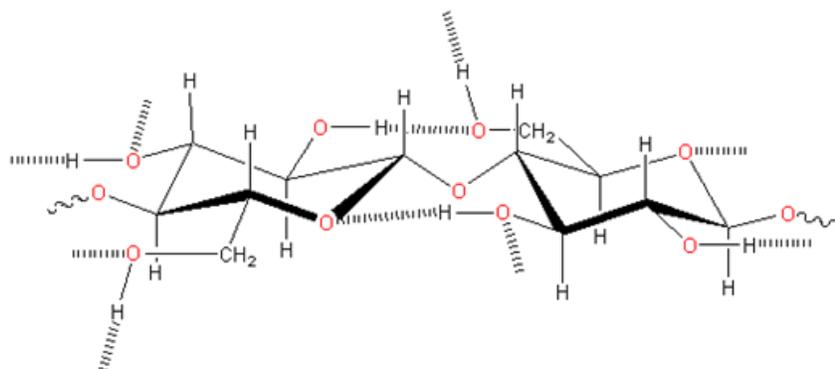
**Figura 13.** Estructura del óxido de circonio. <sup>[38]</sup>

Se puede conseguir la estabilización de las diferentes fases a otros intervalos de temperatura disminuyendo el tamaño de nanopartícula por debajo de un valor crítico. El decrecimiento de la temperatura crítica para la transición de fase con el tamaño de partícula se considera monótonico y puede conducir a un tamaño crítico de partícula para el que la fase de “baja temperatura” no existe. De este modo, se ha mostrado teórica y experimentalmente que la transición de t-ZrO<sub>2</sub> a m-ZrO<sub>2</sub> tiene lugar a bajas temperaturas a un tamaño de partícula cercano a dos nanómetros.<sup>[39]</sup> Además, la fase cúbica puede estabilizarse incluso a temperatura ambiente cuando se reduce a ZrO<sub>2</sub><sup>[40]</sup>. Por otro lado, la fase monoclinica no puede estabilizarse a temperatura ambiente por debajo de tamaños críticos cercanos a 20 nm, debido a las contribuciones de la energía superficial.

### 1.11 Microcelulosa.

La celulosa muestra una estructura jerárquica conformada por cadenas cristalinas unidas mediante fuerzas van der Waals y enlaces de hidrógeno intramoleculares dando lugar a nanofibrillas en la pared celular de las plantas. Este agrupamiento genera un número pequeño de defectos, por lo que se considera que los cristales de celulosa están unidos por dominios amorfos formando la fibrilla elemental Figura 14. Por lo tanto se ha obtenido en general dos formas o tipos de nanocelulosa dependiendo del método de extracción y de la fuente de la que se parte.<sup>[41]</sup>

La primera de ellas es la celulosa nanofibrilar (NCF) que consiste en partes cristalinas y amorfas alternadas. Posee un diámetro entre 10 y 40 nm y con longitudes por sobre los 1000 nm, su morfología se la suele asemejar al de un tallarín. Se han reportado varios métodos para su extracción, pero los más utilizados son los mecánicos como: criomolienda y homogenización a alta presión.



**Figura 14.** Estructura química de la microcelulosa.<sup>[41]</sup>

Es común pre tratamientos para remover otros constituyentes<sup>[42]</sup> indican cómo las fibras naturales son elementos embebidos en una matriz polimérica de

hemicelulosas, pectinas y lignina. El diámetro de las fibras varía entre 15 - 35  $\mu\text{m}$ ; las fibrillas están compuestas, principalmente, por microfibrillas de celulosa y su diámetro promedio es de 40-100 nm, y en, gran medida, están constituidas por Nanofibras de Celulosa, cuyos elementos miden de 2 a 10 nm de diámetro y están estructurados, de partes cristalinas con remanentes de zonas amorfas.<sup>[43]</sup>

### 1.12 Papel Hidrofóbico.

Nanomaterial a base de nanopartículas de Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) autoenzambladas en las fibras de celulosa directamente, permitiendo simular el efecto loto, este se refiere a las propiedades de autolimpieza que son el resultado de muy alta repelencia al agua. El papel o cartón hidrofóbico puede ser impreso, reciclable y cuenta con mejora a la adhesión en áreas que requieran pegado del papel o cartón.<sup>[44]</sup>

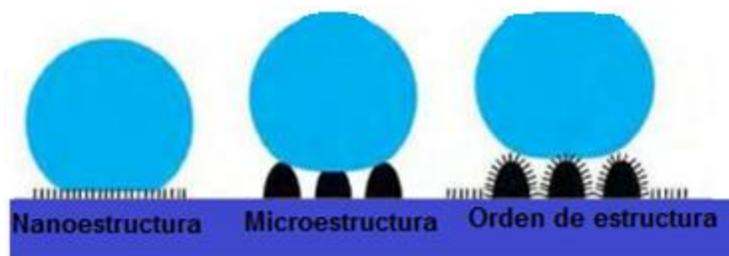
### 1.13 Efecto loto, mojabilidad, auto-limpieza.

La forma en la que interactúan agua y superficie en las hojas permite que una gota se desplace con mucha facilidad y que en su movimiento arrastre las partículas que se encuentran en la superficie. Como podemos ver en la Figura 15 de una gota de agua sobre una hoja de flor de loto y sobre otro tipo de planta, la gota tiene una forma cuasi esférica y se aprecia una capa azulada brillante en su base, reflejo del cielo en la capa de aire que existe entre la gota y la hoja. Esta capa de aire es la que permite, a modo de colchón, que la gota se desplace con tanta facilidad por la hoja.<sup>[45]</sup>



**Figura 15.** Fotografía de una gota de agua casi esférica sobre una hoja de flor de loto. Derecha: mismo efecto en una hoja de otra planta donde las gotas no son tan esféricas como en la imagen anterior de la flor de loto.<sup>[45]</sup>

Los fenómenos de súper-hidrofobicidad y ultra-hidrofobicidad se manifiestan en superficies que tienen un ángulo de contacto del agua de aproximadamente  $115^\circ$  a aproximadamente  $150^\circ$  o por encima de  $150^\circ$ . En la naturaleza, las hojas de loto se consideran súper-hidrofóbicas, puesto que las gotas de agua pueden recorrer libremente su superficie recogiendo la suciedad en su camino (Figura 16).<sup>[46]</sup>



**Figura 16.** La combinación de composición química y topografía de la superficie proporciona un comportamiento hidrofóbico.<sup>[46]</sup>

Este comportamiento se cree que es un resultado de la nanotextura de su superficie, así como una capa de cera presente en la hoja. Sin embargo, las superficies super-hidrofóbicas no puede obtenerse por el simple hecho de recubrir una superficie con un revestimiento hidrófobo u oleófobo, sino que también se requiere contar con un nanotextura, es decir, pequeñas protuberancias sobre la superficie que dan una topografía del orden de 1 nm a 1000 nm.<sup>[46]</sup>

Cuando una nanotextura se añade a una superficie, esta se vuelve hidrofóbica por lo que ángulos de contacto con el agua aumentan de  $100^\circ$  a  $120^\circ$  a más de  $150^\circ$ . Sin estar limitado por la teoría, se cree que la nanotextura produce este efecto hidrofóbico, al atrapar el aire en los espacios ubicados entre los rasgos estructurales de la superficie. Las gotas de agua interactúan tanto con las puntas muy pequeñas de partículas hidrófobas como con los valles más grandes entre las partículas, donde el aire se mantiene. El aire es también altamente hidrófobo.<sup>[47]</sup>

Las nanopartículas hidrofílicas inorgánicas útiles para la composición súper-hidrofóbica de la invención, son las basadas en los óxidos y/u óxidos mixtos, incluyendo los hidratos de óxido de por lo menos un metal o semi-metal de los grupos principales dos y seis, y grupos de transición uno a ocho del Sistema Periódico de los Elementos Químicos o bien de los lantánidos, especialmente óxidos y/u óxidos mixtos, incluyendo hidratos de óxido, seleccionados dentro del grupo de los elementos Si, Al, Ti, Zr.<sup>[47]</sup>

## 1.14 Ángulo de contacto.

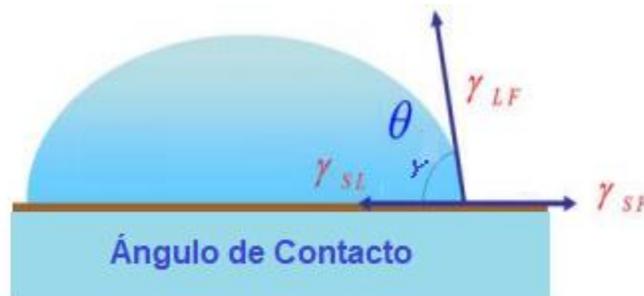
### 1.14.1 Ecuación de Young. Ángulo de contacto $\vartheta$ .

La superficie de la gota depende de la acción de las fuerzas que intervienen en la línea de contacto sobre la superficie del sólido, en la que se encuentran las tres fases; sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas. <sup>[48]</sup>

Las fuerzas que actúan en este punto son tensiones superficiales que se relacionan según la ecuación de Young, como se muestra en la ecuación 3. <sup>[49]</sup>

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta_y \quad (3)$$

Donde  $\gamma$  son las tensiones superficiales entre cada una de las tres interfases (sólido, líquido, gas) y  $\theta_y$  es el ángulo de contacto con la superficie o ángulo de Young, Figura 17.



**Figura 17.** Esquema donde se indica el ángulo de contacto y las tensiones superficiales. <sup>[46]</sup>

Si la suma de las tensiones de las interfases sólido-líquido y líquido-gas es igual a la suma de las tensiones de la interfase sólido-gas, el valor de  $\theta$  es cero y el agua cubrirá la superficie. Pero si el valor de las tensiones de la interfase sólido-gas es nulo entonces  $\theta=180^\circ$  y la superficie permanece seca. A partir de este criterio clasificamos las superficies según  $\theta$  en la Tabla 1. <sup>[46]</sup>

**Tabla 1.** Clasificación de las superficies en función de los ángulos observables  $\theta_{ob}$  máximo y mínimo.

Mojabilidad indefinida	Hidrófila	Hidrófoba
$\theta_{ob}^{max} > 90^\circ, \theta_{ob}^{min} < 90^\circ$	$\theta_{ob}^{max}, \theta_{ob}^{min} < 90^\circ$	$\theta_{ob}^{max}, \theta_{ob}^{min} > 90^\circ$

# *Capítulo 2*

## *Objetivos*

## Capítulo 2. Objetivos

### 2.1 Hipótesis.

Es posible obtener nanomateriales partir de fibras de celulosa y reforzar sus propiedades mecánicas autoensamblando nanopartículas de carbono multicapa MWCNT-OH Y MWCNT-COOH, grafeno, dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), y dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ).

La producción de microcelulosa proveniente de la soya y del papel Kraft, así como la producción del papel hidrofóbico permitiría dar nuevos usos para para diseñar, caracterizar y producir nuevos materiales con el uso de la nanotecnología, contribuyendo e innovando nuevos procesos de fabricación de papel con usos novedosos, reconociendo que reciclando aprovechamos de forma sustentable los residuos y a la vez transformamos los materiales usados o subproductos en recursos muy valiosos, obteniéndose una mayor competitividad, ayudando a tener una menor contaminación y un mejor cuidado en el planeta.

### 2.2 Objetivo general.

Con la finalidad de reducir el consumo de celulosa virgen provenientes de árboles, el objetivo principal de este trabajo de investigación es contribuir con el desarrollo de nuevas tecnologías utilizando las fibras secundarias provenientes del papel reciclado tipo Kraft y obteniendo celulosa a partir de desechos orgánicos como lo es la cascarilla de soya, y así obtener nanocompuestos con mejores propiedades mecánicas utilizando como refuerzos nanopartículas de carbono multicapa MWCNT, grafeno,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , , además de obtener microcelulosa por medio de ultrasonido con fibras más resistentes y por ultimo producir papel hidrofóbico con el uso de nanopartículas  $\text{SiO}_2$  y para evitar la absorción de humedad en el papel.

### 2.3 Objetivos secundarios.

- Reforzar la fibra de celulosa tipo Kraft por medio de autoensamblaje de nanopartículas de carbono multicapa MWCNT funcionalizados con grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), y grupo carboxilo ( $\text{COOH}^-$ ), dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y dióxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) con un tamaño de partícula de aproximadamente 20 nm, variando las concentraciones entre 0.01%, 0.03%, 0.05% w/w, además de caracterizarlas y evaluar el reforzamiento las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión y compresión de las fibras para cada una de sus concentraciones.
- Caracterizar y evaluar a nivel laboratorio la celulosa obtenida a partir de desechos de cascarilla de soya por método químico alcalino.
- Obtener y caracterizar microcelulosa por medio de ultrasonido variando el tiempo de exposición a la sonicación, evaluado sus propiedades mecánicas de resistencia a la tensión.
- Caracterizar y evaluar el ángulo de contacto obtener papel hidrofóbico utilizando nanopartículas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

*Capítulo 3*

*Metodología y*

*Caracterización*

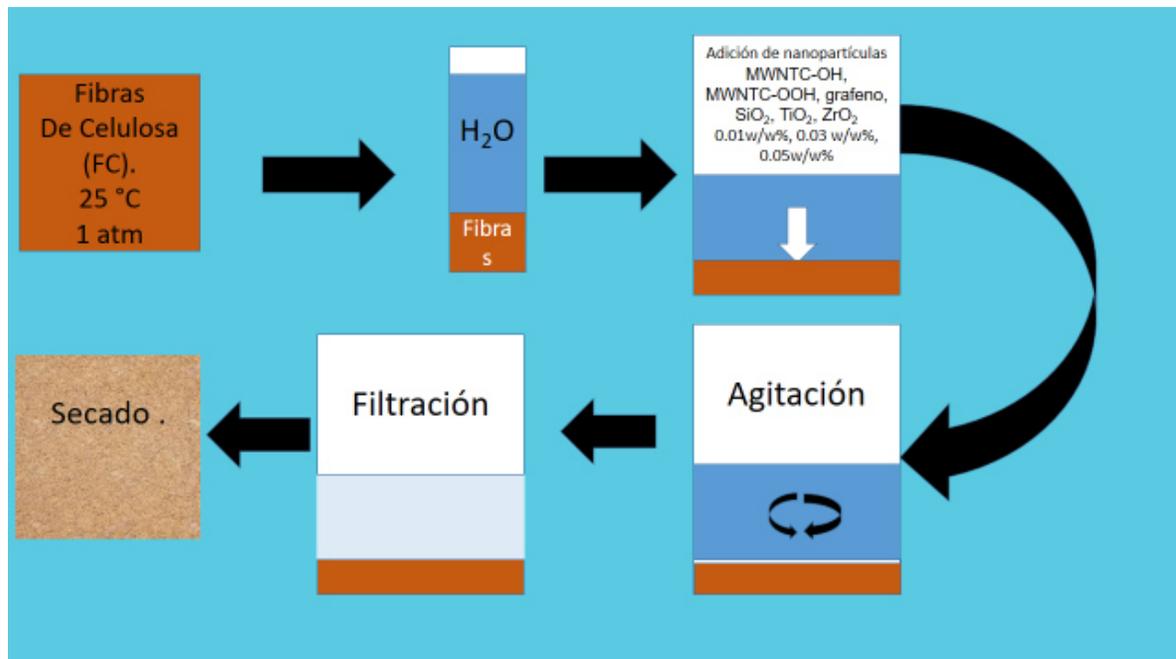
## Capítulo 3 Metodología y Caracterización

### 3.1 Metodología de experimentación.

*3.1.1 Reforzamiento las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa tipo Kraft por medio de autoensamblaje nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados (MWCNT-OH y MWCNT-COOH),  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ .*

El diseño experimental para lograr el reforzamiento de la fibra celulosa, se realizó utilizando un método físico de autoensamblaje de nanopartículas.

El procedimiento consta de varios pasos, el primero se tomó 1 gramos de muestras a temperatura ambiente para realizar el autoensamblaje de nanopartículas para cada una de las concentraciones 0.01, 0.03, 0.05 % w/w de MWCNT-OH, MWCNT-COOH, grafeno,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , dándole agitación contante con un agitador magnético por 1 hora, después se llevó a filtración y secado a temperatura de 30 °C, produciendo sí las hojas de papel artesanal tipo Kraft utilizando celulosa proveniente de papel reciclado tipo Kraft, como se observa en el diagrama de la Figura 18 .



**Figura 18.** Esquema del procedimiento experimental realizado para evaluar las propiedades mecánicas de la celulosa con autoensamble de nanopartículas.

Finalmente, se realizaron las pruebas de resistencia, para evaluar el incremento en las propiedades mecánicas del nanomaterial se realizaron pruebas físicas de resistencia la tensión <sup>[50]</sup> y a la compresión mediante la prueba de Mullen. <sup>[51,53]</sup>

Cada una de las nanopartículas utilizadas en el experimento se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y el resultado de los materiales compuestos de celulosa y nanopartículas fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM) y los espectros de infrarrojo de la celulosa se obtuvieron usando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

### 3.1.2 Metodología para la obtención de celulosa a partir de cascarilla de soya.

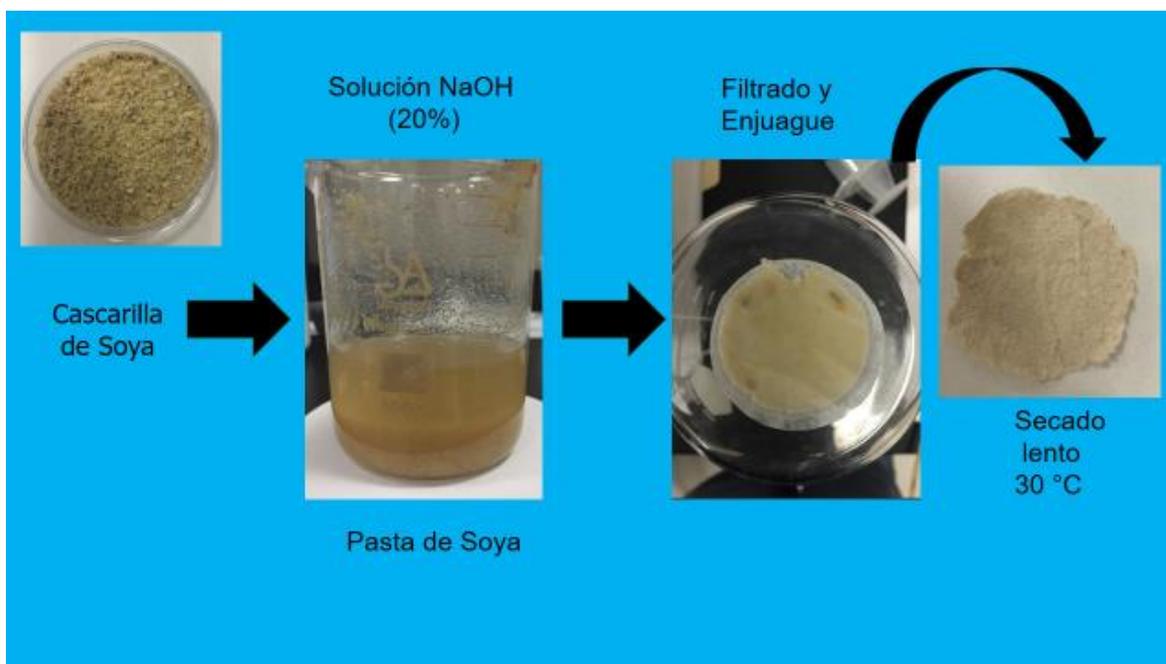
La cascarilla de soya se obtiene como subproducto del procesado del haba de soya para la obtención de aceite. En este proceso, los granos se muelen a un tamaño de 3-4 mm y la cascarilla se separa por aspiración, <sup>[54]</sup> Figura 19, posteriormente la cascarilla se seca en estufa de aire forzado a 65 °C por 24 horas, eliminando la humedad y es empacado hasta su uso.



**Figura 19.** Cascarilla de Soya.

El diseño experimental para lograr la obtención de la extracción de celulosa y de elaboración de papel tipo artesanal fabricado a partir de fibras de la cascarilla de soya, se realizó utilizando un tratamiento químico alcalino utilizando hidróxido de sodio para eliminar ceras, pectinas y resinas contenidas en el mismo.

Durante el tratamiento químico para la extracción de las fibras de celulosa de soya se pesaron 40 gramos de cascarilla de soya y se introdujeron en una solución alcalina de NaOH al 20% con agitación constante con un agitador magnético por 8 horas. Seguido de lavados con agua purificada hasta llegar a un pH de 7, continuando con el filtrado, donde se colocó en charolas de fondo plano, se dejó reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Enseguida se realizó un secado en estufa de aire forzado a 30°C por 24 h, y por último se registró el peso seco de la muestra obtenida (g), después las hojas, se secaron a temperatura ambiente. Por último el despegue de la hoja formada se hizo cuando ésta empezó a despegar de las orillas, las fibras fueron analizadas para conocer la cantidad de celulosa, hemicelulosa y ligninas contenidas en la misma, como se observa en el diagrama de la Figura 20.



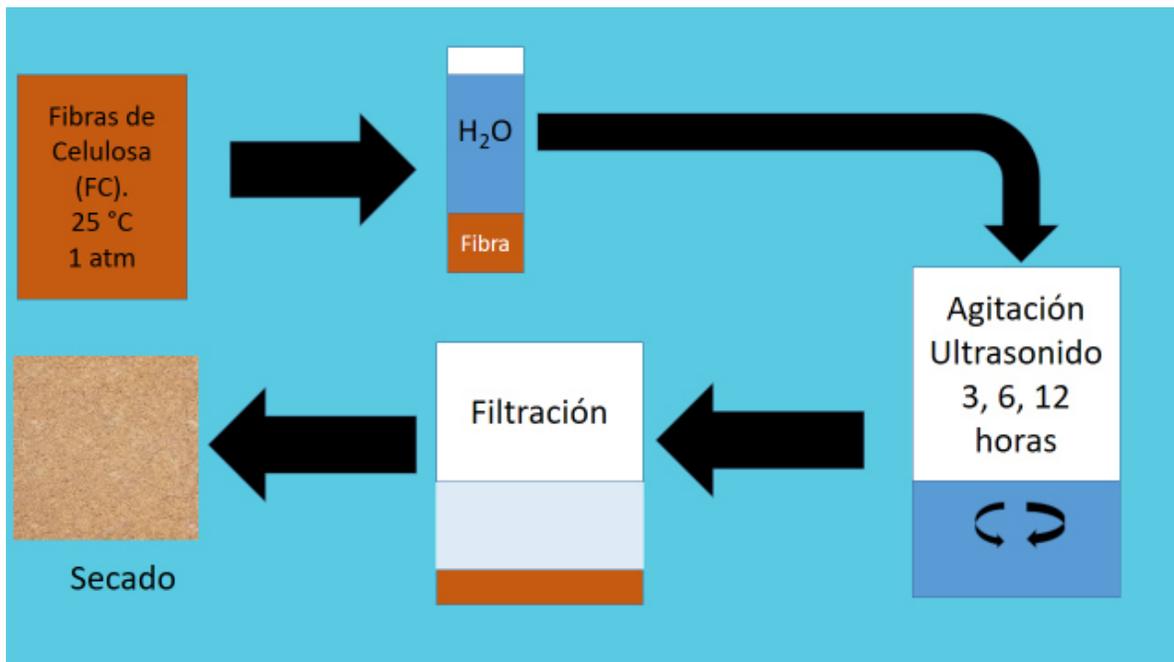
**Figura 20.** Esquema del procedimiento para la obtención de celulosa de soya a partir de la cascarilla de soya.

La caracterización química de las muestras de la cascarilla de soya en el experimento se caracterizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Y los espectros de infrarrojo de la celulosa y cascarilla de soya se obtuvieron usando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

### 3.1.3 Microcelulosa por medio de ultrasonido.

El diseño experimental para lograr la obtención microcelulosa a partir de fibra de la cascarilla de soya y fibra de celulosa tipo Kraft se realizó utilizando un tratamiento con ultrasonido para fragmentar el tamaño de la fibra.

Para la sonicación de las fibras de celulosa se pesaron 1-10 gramos de pulpa de celulosa tipo Kraft y soya en un tubo de ensayo y se introdujeron en un baño de agua de ultrasonido exponiéndose las muestras de 3, 6 y 12 horas, como se observa en el diagrama de la Figura 21.



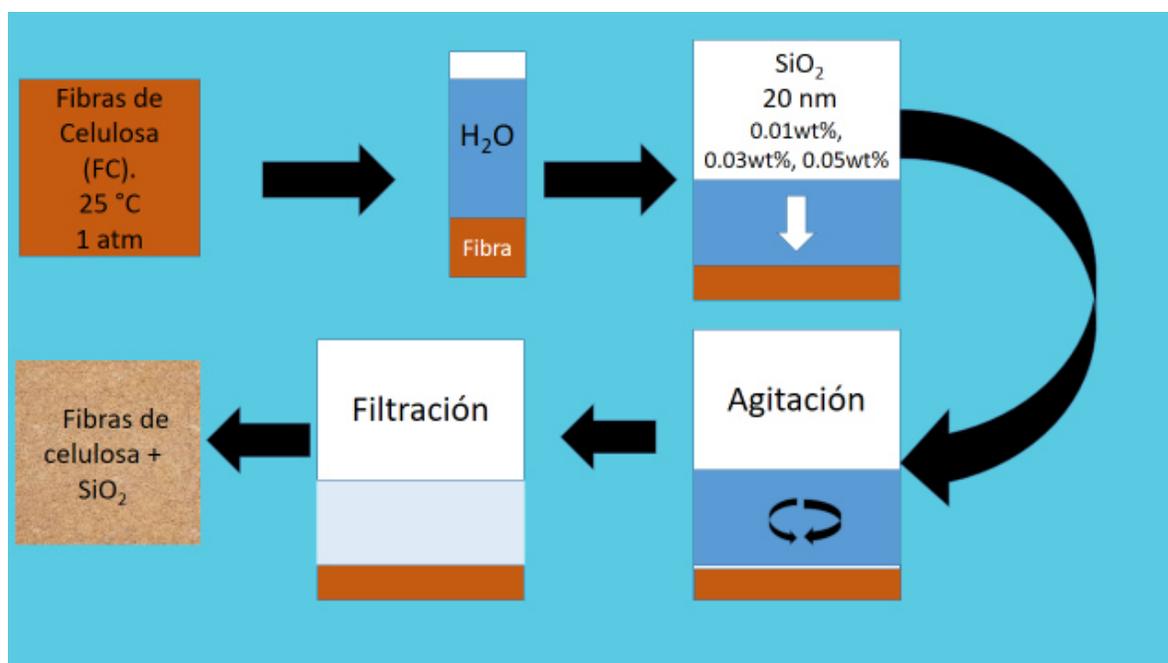
**Figura 21.** Esquema del procedimiento experimental para producción de microcelulosa.

Las microfibras de celulosa se analizaron para evaluar su incremento a la resistencia por medio de pruebas de tensión. <sup>[50]</sup> La caracterización química de las microfibras de celulosa se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja (FTIR). Los análisis de tamaño de la fibra se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

### 3.1.4 Papel hidrofóbico.

El diseño experimental para lograr el reforzamiento y la hidrofobicidad de la fibra de celulosa, se realizó utilizando un método de autoensamblaje de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con dimensiones de aproximadamente 20 nm.

Se utilizó fibra de celulosa tipo Kraft y fibra de celulosa proveniente de la cascarilla de soya. Para hacer el nanocomposito en una probeta se agregó 1 gramo de fibra de celulosa tipo Kraft en 100 ml de agua destilada y se agregó las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> de tamaño de 20 nm en porcentajes de peso de 0.01%, 0.03%, y 0.05% w/w, agitándose uniformemente con un agitador magnético por una hora se llevó a filtración utilizando una bomba de vacío y papel filtro y se secó la solución a temperatura ambiente, como se observa en el diagrama de la Figura 22.



**Figura 22.** Esquema del procedimiento experimental para producción de papel hidrofóbico.

Finalmente, se realizaron las pruebas de resistencia, para evaluar el incremento en las propiedades mecánicas del nanomaterial se realizaron pruebas físicas de resistencia la tensión<sup>[50]</sup> y a la compresión mediante la prueba de Mullen.<sup>[51]</sup>

Se evaluó el grado de hidrofobicidad utilizando la medida del ángulo de contacto con un tensiómetro digital y se realizó la prueba de Cobb para medir la capacidad

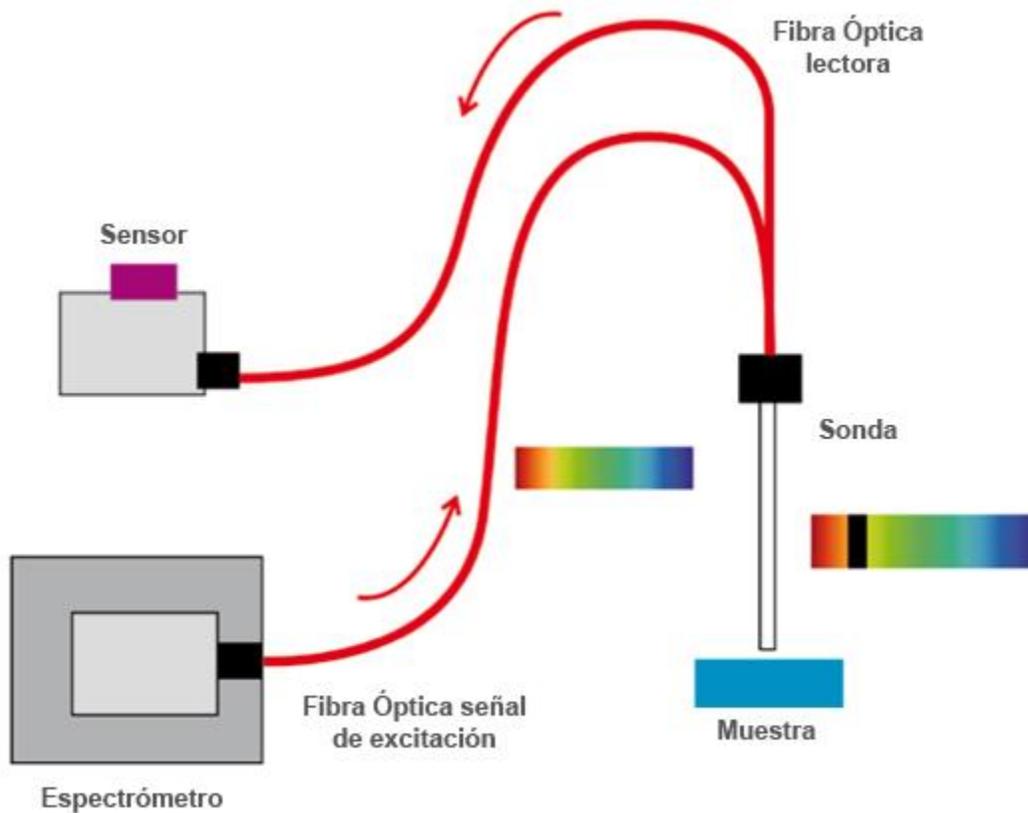
de absorción de humedad del papel y se usaron las normas IMPEE-PL020 y TAPPI.

Las nanopartículas  $\text{SiO}_2$  se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y el resultado de los materiales compuestos de celulosa y nanopartículas fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM). Y los espectros de infrarrojo de la celulosa se obtuvieron usando un espectro-fotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier.

### 3.2 Metodología de caracterización.

#### *3.2.1 Espectroscopía Infrarroja IR.*

La espectrometría del infrarrojo es sumamente útil para este trabajo de investigación para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos como lo es la celulosa y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, (Figura 23).



**Figura 23.** Esquema de un espectrómetro infrarrojo. <sup>[57]</sup>

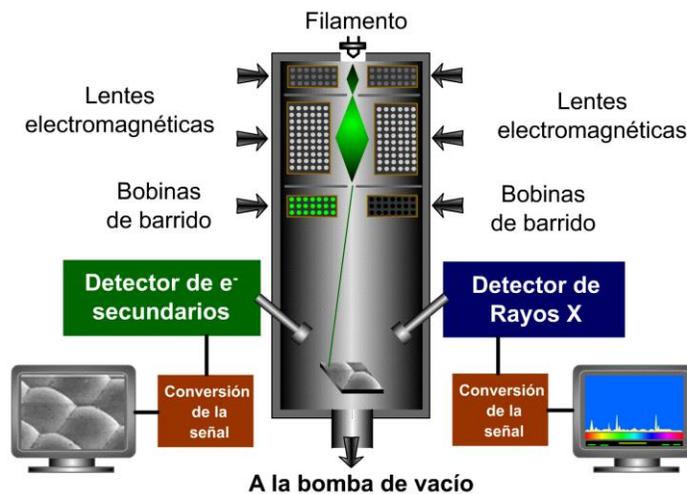
En el análisis cualitativo la espectroscopia de infrarrojo puede usarse para la identificación de sustancias puras o para la absorción, localización e identificación de impurezas. Para localizar una impureza en una sustancia se hace una comparación en el espectro de las sustancia que se estudia y una muestra de la sustancia pura. Las impurezas causan bandas de absorción adicionales que aparecen en el espectro.

Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas. <sup>[55]</sup>

### 3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

También denominada SEM del inglés “Scanning Electron Microscopy”. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de

producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se pueden utilizar para dar un tipo de imagen. Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra, que consiste en recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el oro, (Figura 24).

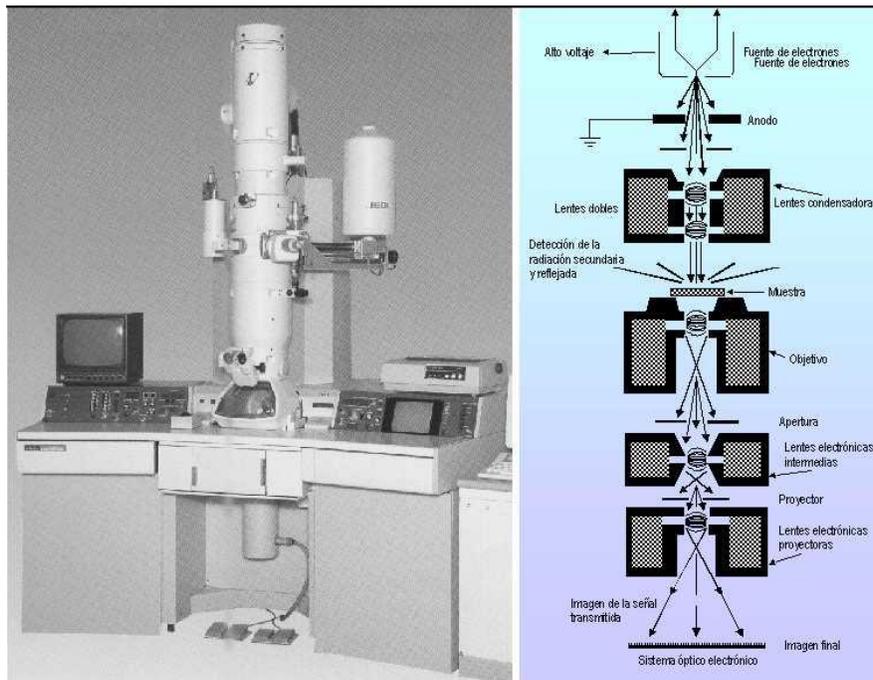


**Figura 24.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido SEM. [58]

Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por detectores diferentes. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) que puede barrer la superficie del espécimen al ser reflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y la imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. [56]

### 3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión TEM.

También denominado TEM por abreviación del nombre en inglés Transmission Electron Microscopy. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones, (Figura 25).



**Figura 25.** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión TEM. [59]

La imagen genérica se realiza en el microscopio electrónico de transmisión, (Figura 25) en virtud a los principios siguientes:

- 1 - La absorción del flujo electrónico en función del espesor o calidad diferenciada del material determina gradientes de intensidad recibida sobre la placa fotográfica.
- 2 - La difracción de los electrones que atraviesan el material, si encuentran las condiciones enunciadas por la ley de Bragg.

La observación de dislocaciones se realiza de acuerdo con este segundo principio, por difracción de los planos reticulares cerca de las dislocaciones, especialmente los que observan un doblez local de los planos. La difracción provoca la no recepción de rayos en la placa y la imagen oscura.

Un microscopio electrónico de transmisión que opera de 100 a 200 KV, emite radiaciones de longitudes de onda de 0.025 - 0.037 Å, resolviendo detalles menores a 10 Å. Los aumentos máximos del TET se encuentran en el campo de 100 a 200.000 X. <sup>[60]</sup>

*Capítulo 4*

*Resultados y*

*Discusión*

## Capítulo 4 Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de este proyecto de tesis en el que se aborda el análisis y discusión de los resultados experimentales los cuales serán desplegados en cuatro partes.

La primera parte muestra los resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas de la fibra de celulosa tipo Kraft por medio de autoensamblaje sobre ellos de nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados con los grupos OH o COOH (MWCNT-OH o MWCNT-COOH) y grafeno, también como fue mencionado en el Capítulo 3 se hizo reforzamiento con las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub> de tamaño de partículas alrededor de 20 nm. Se evaluaron sus propiedades mecánicas de tensión y compresión, siendo caracterizadas mediante técnicas de espectroscopia infrarroja IR, y técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La segunda parte consiste en la extracción de celulosa de soya a partir de cascarilla de soya mediante un proceso químico alcalino, el cual será analizado para conocer la cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina contenida con la finalidad de crear papel artesanal, analizando las muestras mediante espectroscopia infrarroja (IR) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

La tercera parte consiste en la obtención de microcelulosa a partir de fibras de la cascarilla de soya y fibras de celulosa tipo Kraft. Se realizó utilizando un tratamiento con ultrasonido para fragmentar el tamaño de las fibras, siendo caracterizadas por medio de las técnicas de espectroscopia infrarroja IR, y las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM).

La cuarta parte habla del reforzamiento y la hidrofobicidad de las fibras celulosa, utilizando un método de autoensamblaje de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> 20 nm. Se realizaron las pruebas de resistencia, para evaluar el incremento en las propiedades mecánicas del nanomaterial y para evaluar el grado de hidrofobicidad se usó la medida del ángulo de contacto con un tensiómetro digital. Las nanopartículas SiO<sub>2</sub> se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y el resultado de los materiales compuestos de celulosa y nanopartículas fueron caracterizadas mediante técnicas de espectroscopia infrarroja IR, y la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).

## 4.1 Resultados de la experimentación.

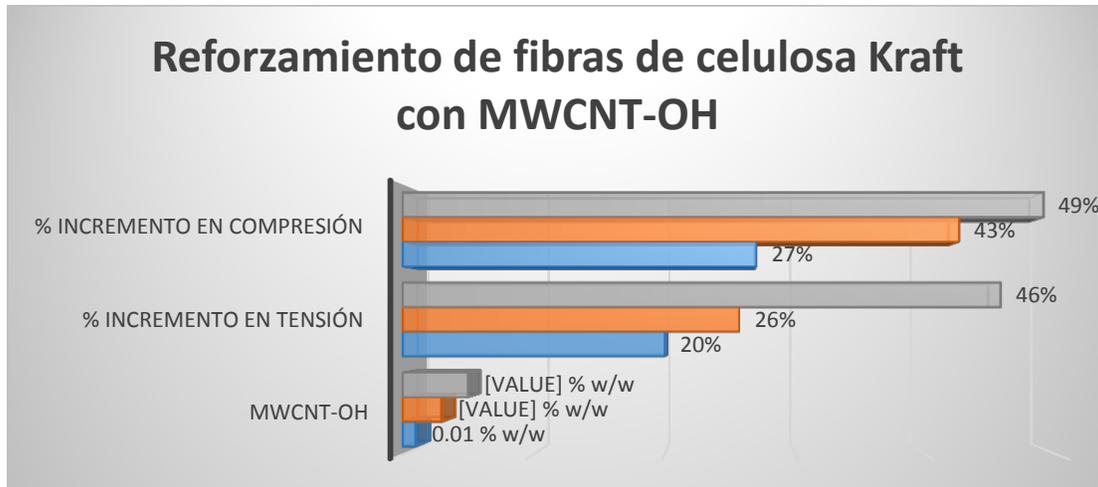
### 4.1.1 Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa tipo Kraft por medio de autoensamblaje nanopartículas de carbono multicapa MWCNT-OH, MWCNT-COOH, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>.

Como fue mencionado primero se hizo el reforzamiento a las fibras recicladas para ver la diferencia de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa tipo Kraft, para eso fue hecho un proceso físico-químico por medio de autoensamble de las nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados con los grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) y grupos carboxilo (COOH<sup>-</sup>). El reforzamiento de las fibras de celulosa con cada una de las nanopartículas (MWCNT-OH o MWCNT-COOH), se estimó mediante la prueba de tensión <sup>[50]</sup> y la prueba de Mullen, <sup>[51-53]</sup>. Además para controlar el proceso de medición antes mencionado y asegurar que el papel tiene las mismas condiciones fue hecho un análisis de % de humedad de cada una de las hojas (la humedad afecta el reforzamiento de las hojas y puede afectar la medición de prueba de tensión y la prueba de mullen).

**Tabla 2.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con –OH.

<b>MWCNT-OH</b>	<b>Humedad</b>	<b>Tensión</b>	<b>Prueba Mullen</b>
<b>% peso</b>	<b>%</b>	<b>Kg/15mm</b>	<b>Lbf/in<sup>2</sup></b>
<b>Blanco</b>	3.1	3.5	25
<b>0.01</b>	2.9	4.2	31.75
<b>0.03</b>	2.8	4.4	35.63
<b>0.05</b>	3.1	5.1	37.25

Las pruebas de resistencia se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w) de MWCNT-OH, mostrados en la Tabla 2, dando como resultado un incremento de un 46 % a la resistencia a la compresión y un 49 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco como se puede observar en el Gráfico 1.

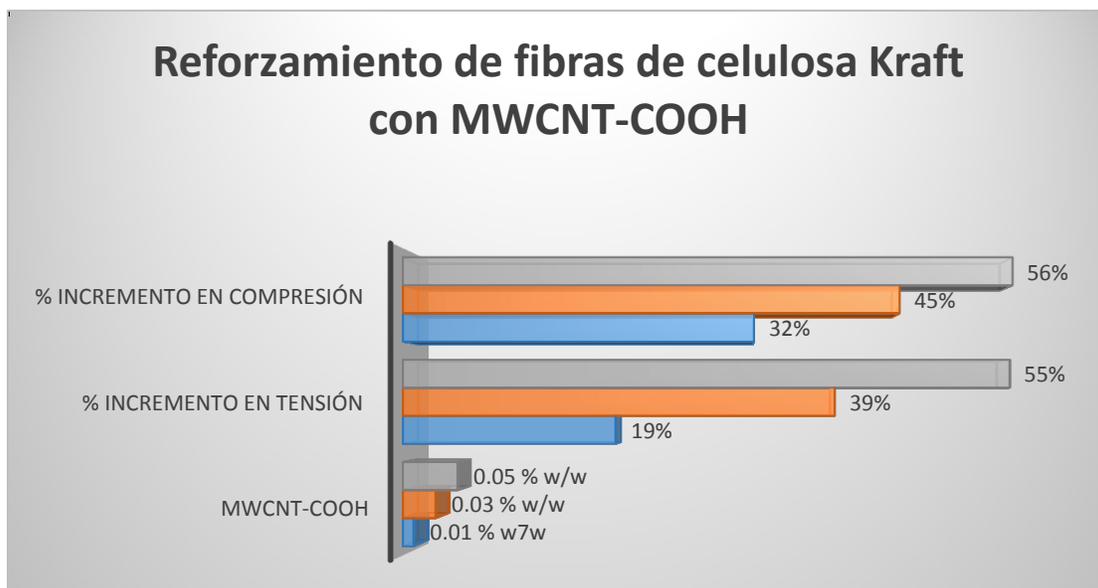


**Gráfico 1.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con grupos hidroxilo (MWCNT-OH).

**Tabla 3.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con COOH.

MWCNT-COOH	Humedad	Tensión	Prueba Mullen
% peso	%	Kg/15mm	Lbf/in <sup>2</sup>
<b>Blanco</b>	3.1	3.86	27
<b>0.01</b>	2.7	4.54	33.012
<b>0.03</b>	3.2	4.88	36.34
<b>0.05</b>	2.7	5.44	38.92

Las pruebas de resistencia las hojas de papel Kraft con MWCNT-COOH se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w), se muestran en la Tabla 3, dando como resultado un incremento de un 56 % a la resistencia a la compresión y un 55 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco, como se observa en el Gráfico 2.

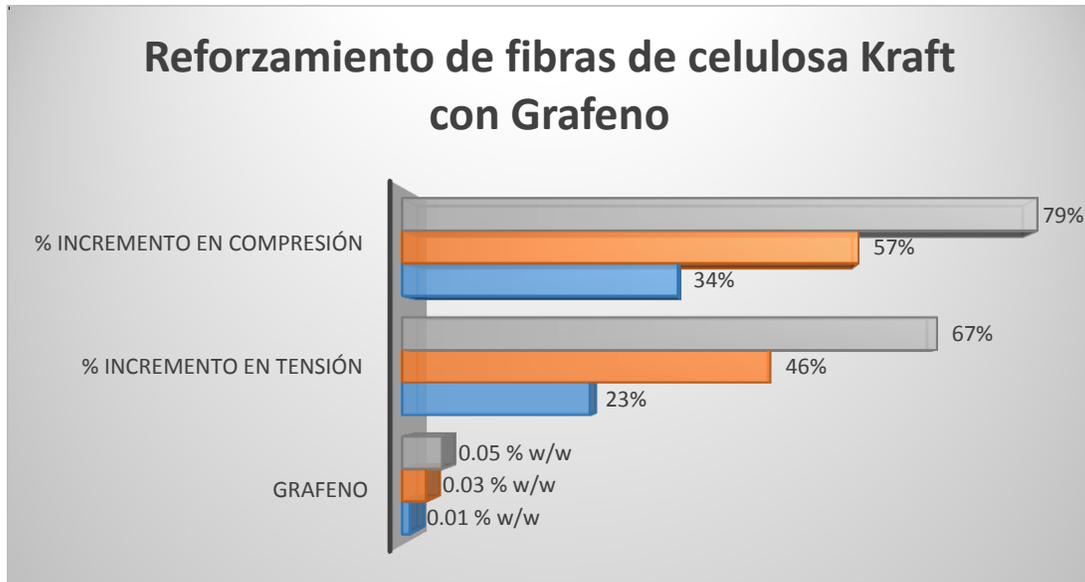


**Gráfico 2.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de carbono multicapa funcionalizadas con grupos carboxilo (MWCNT-COOH).

**Tabla 4.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con grafeno.

<b>Grafeno</b>	<b>Humedad</b>	<b>Tensión</b>	<b>Prueba Mullen</b>
<b>% peso</b>	<b>%</b>	<b>Kg/15mm</b>	<b>Lbf/in<sup>2</sup></b>
<b>Blanco</b>	3.1	3.72	26
<b>0.01</b>	2.7	4.54	33.62
<b>0.03</b>	3.2	5.11	39.26
<b>0.05</b>	2.7	5.44	44.85

Las pruebas de resistencia de las hojas de Kraft con nanopartículas de Grafeno se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w), como se observa en Tabla 4, dando como resultado un incremento de un 79 % a la resistencia a la compresión y un 67 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco, como se observa en el Gráfico 3.

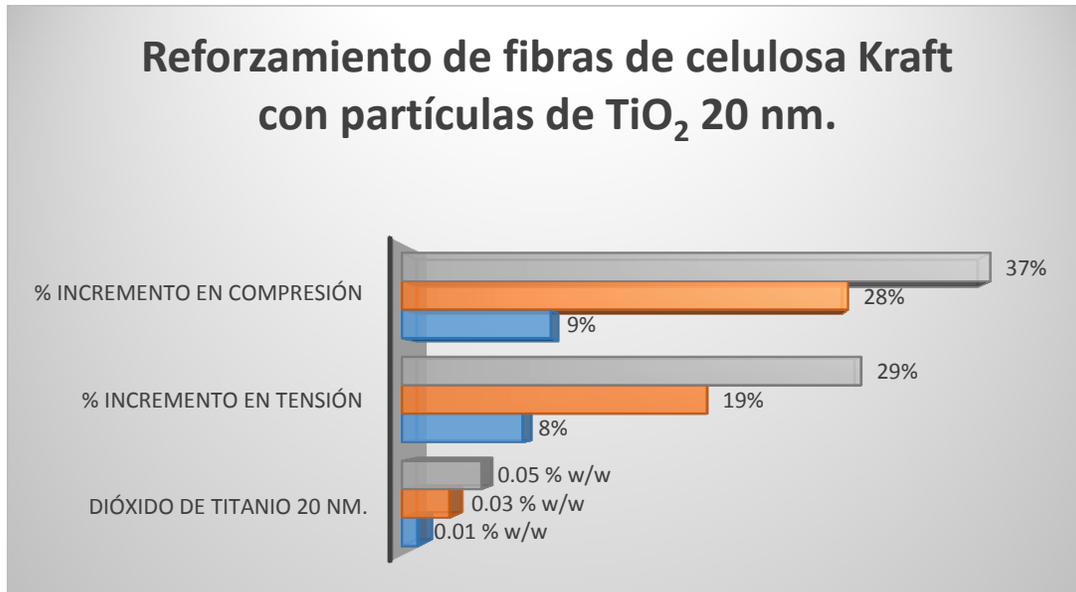


**Gráfico 3.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de grafeno.

**Tabla 5.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de óxido de titanio 20 nm.

TiO <sub>2</sub>	Humedad	Tensión	Prueba Mullen
% peso	%	Kg/15mm	Lbf/in <sup>2</sup>
<b>Blanco</b>	4	4.22	27
<b>0.01</b>	3.86	4.54	29.53
<b>0.03</b>	3.44	5.03	34.58
<b>0.05</b>	3.56	5.44	37

Las pruebas de resistencia de las hojas de Kraft con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w), como se muestran en la Tabla 5, dando como resultado un incremento de un 29 % a la resistencia a la compresión y un 37 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco, mostrado en el Gráfico 4.

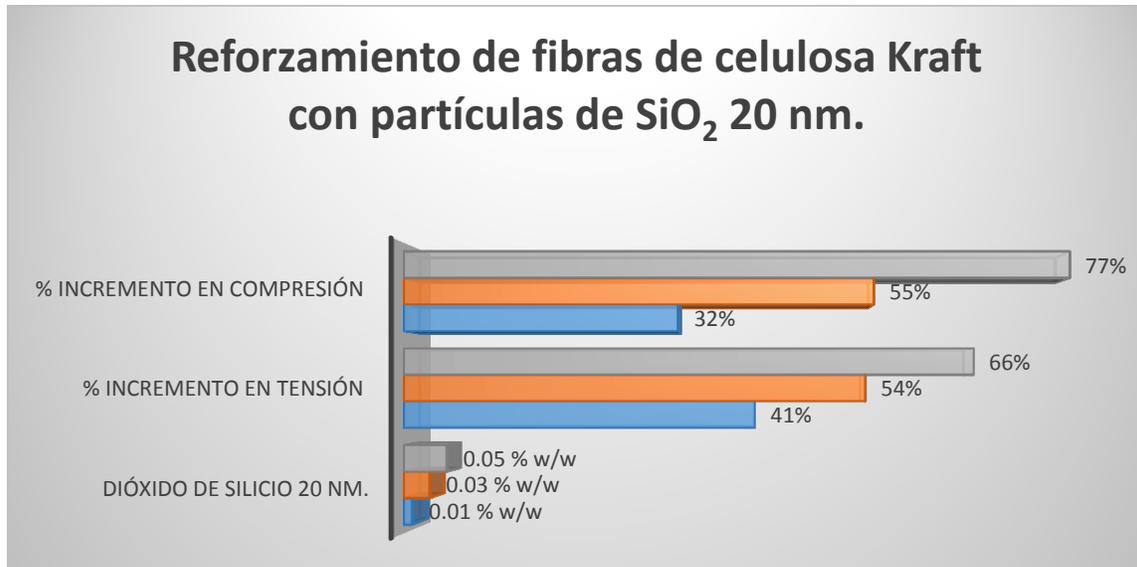


**Gráfico 4.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de dióxido de titanio 20 nm.

**Tabla 6.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de dióxido de silicio 20 nm.

SiO <sub>2</sub>	Humedad	Tensión	Prueba Mullen
% peso	%	Kg/15mm	Lbf/in <sup>2</sup>
<b>Blanco</b>	4.3	3.66	22
<b>0.01</b>	1.65	5.15	29
<b>0.03</b>	1.13	5.62	34
<b>0.05</b>	1.11	6.08	39

Las pruebas de resistencia de las hojas de Kraft con SiO<sub>2</sub> se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w), Tabla 6, dando como resultado un incremento máximo de un 77 % a la resistencia a la compresión y un 66 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco, Gráfico 5.



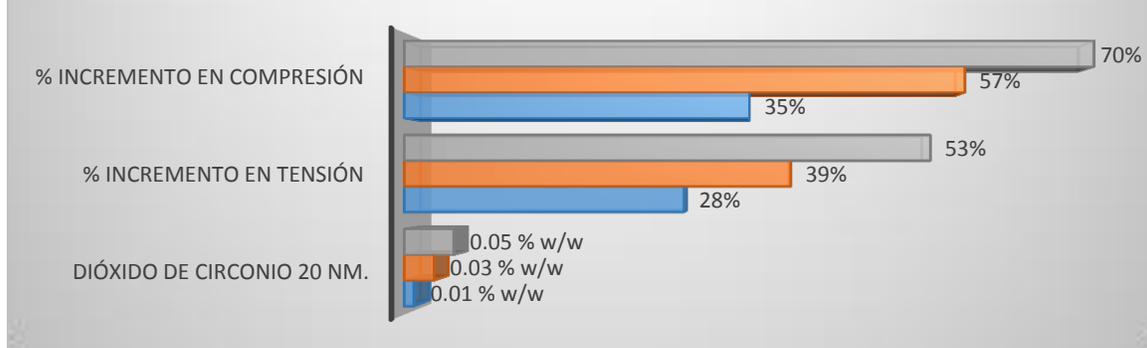
**Gráfico 5.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de dióxido de silicio 20 nm.

**Tabla 7.** Resultados del reforzamiento de las propiedades mecánicas del papel Kraft con nanopartículas de dióxido de circonio 20 nm.

ZrO <sub>2</sub>	Humedad	Tensión	Prueba Mullen
% peso	%	Kg/15mm	Lbf/in <sup>2</sup>
<b>Blanco</b>	4.3	3.62	23
<b>0.01</b>	1.95	4.64	31
<b>0.03</b>	1.65	5.03	36
<b>0.05</b>	1.50	5.54	39

Las pruebas de resistencia de las hojas de Kraft con ZrO<sub>2</sub> se realizaron en distintas concentraciones (0.01, 0.03, 0.05 % w/w), Tabla 7, dando como resultado un incremento máximo de un 70 % a la resistencia a la compresión y un 53 % a la resistencia a la tensión con respecto al blanco, (Gráfico 6).

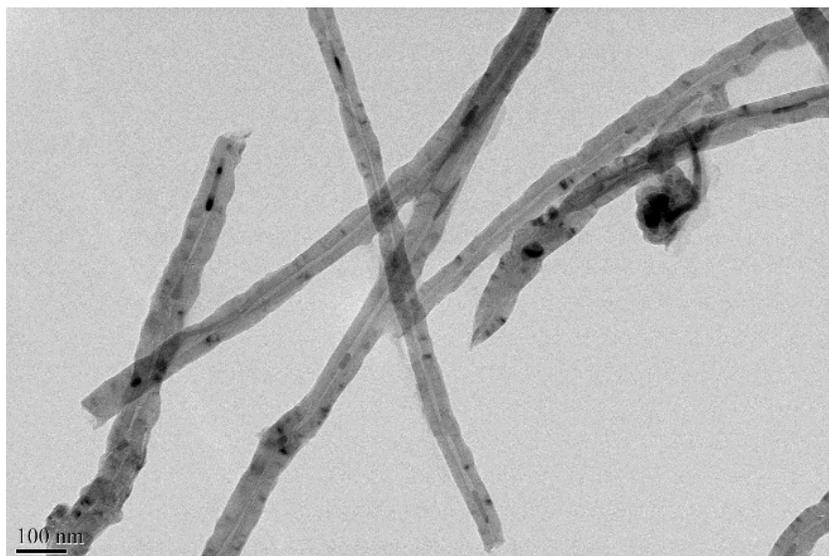
## Reforzamiento de fibras de celulosa Kraft con partículas de $ZrO_2$ 20 nm.



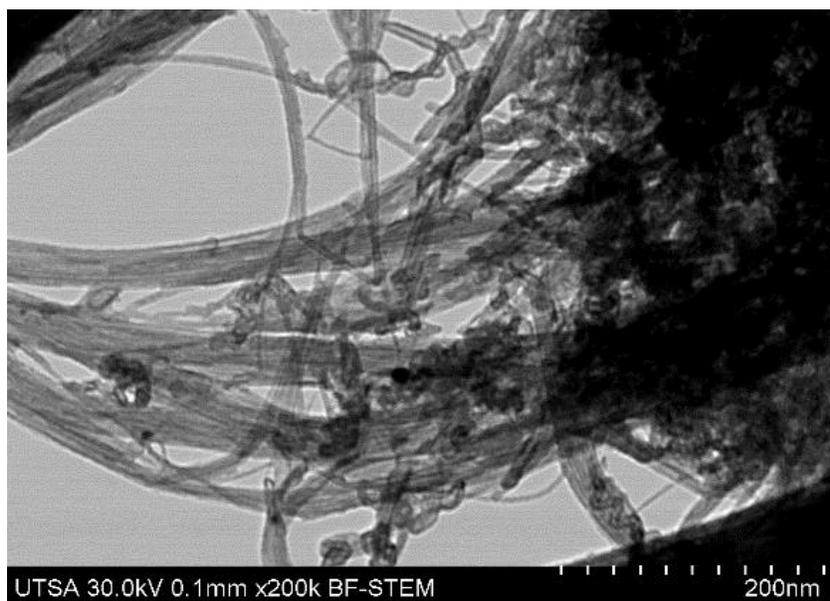
**Gráfico 6.** Incremento en el reforzamiento de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa Kraft con nanopartículas de dióxido de circonio 20 nm.

La caracterización morfológica de cada una de las partículas utilizadas para el reforzamiento de las fibras de celulosa fue realizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Figura 26 y la Figura 27 ilustran imágenes de nanotubos de carbono multicapa, funcionalizados con grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{COOH}^-$  respectivamente.

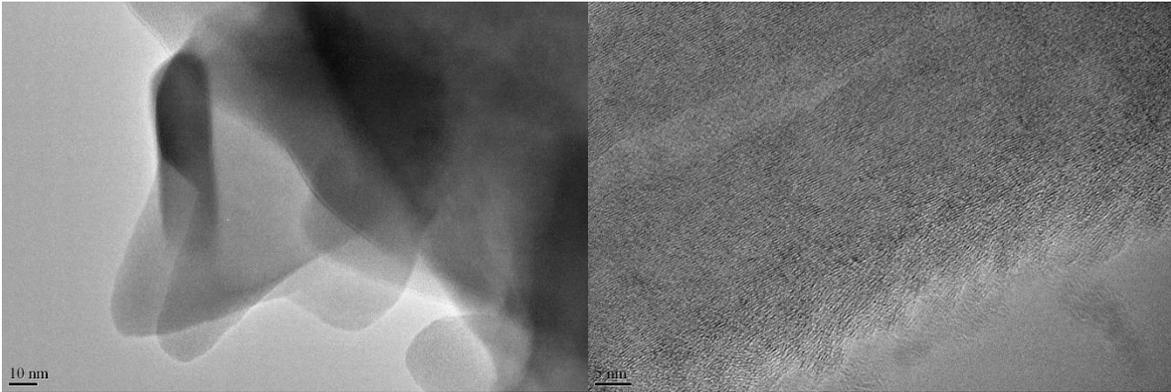


**Figura 26.** Imagen de TEM de nanotubos de carbono multicapa funcionalizadas con grupos OH (MWCNT-OH).



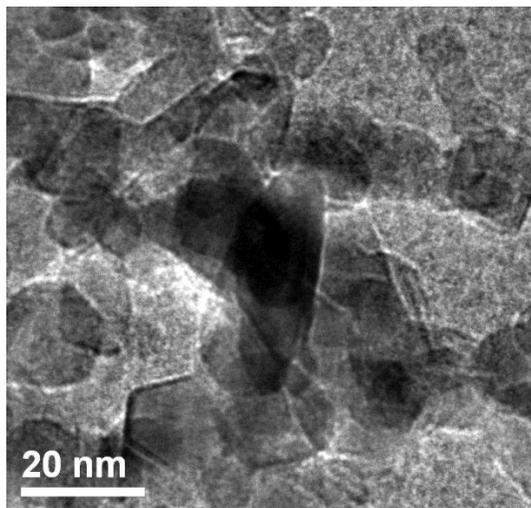
**Figura 27.** Imagen de TEM de nanotubos de carbono multicapa funcionalizados con grupos COOH (MWCNT-COOH).

La Figura 28, muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar el tamaño de partícula del Grafeno utilizado para el reforzamiento de las fibras del papel.



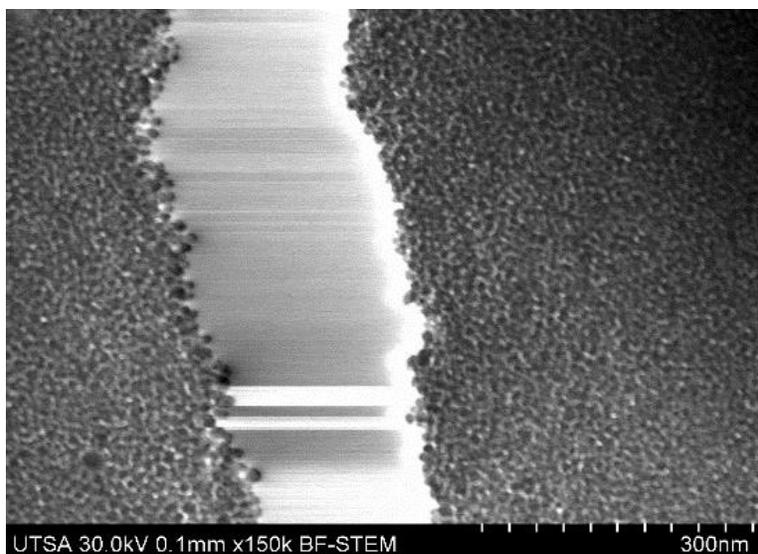
**Figura 28.** Imagen TEM de grafeno.

La Figura 29, muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar el tamaño de partícula del óxido de Titanio, de alrededor de 20 nm utilizado para el reforzamiento de las fibras del papel.



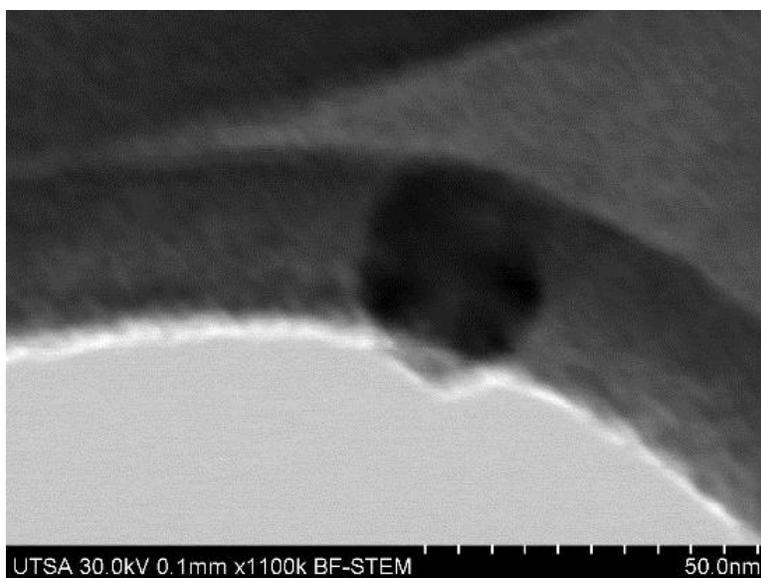
**Figura 29.** Imagen de TEM nanopartículas de dióxido de titanio.

La figura 30, muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar el tamaño de partícula del dióxido de silicio, de alrededor de 20 nm utilizado para el reforzamiento de las fibras del papel.



**Figura 30.** Imagen de TEM nanopartículas de dióxido de silicio.

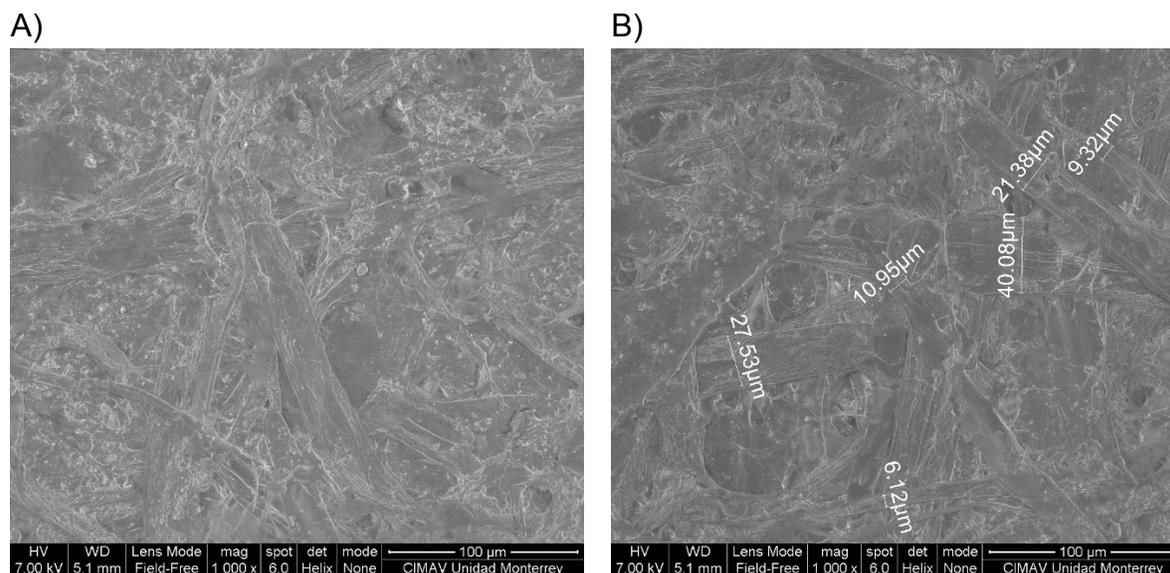
La figura 31, muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar el tamaño de partícula del dióxido de Circonio, de alrededor de 20 nm utilizado para el reforzamiento de las fibras del papel.



**Figura 31.** Imágenes de TEM nanopartículas de dióxido de Circonio.

La caracterización morfológica de la fibra de celulosa tipo Kraft con nanopartículas autoensambladas fue, a su vez, estudiada mediante microscopia de barrido electrónico.

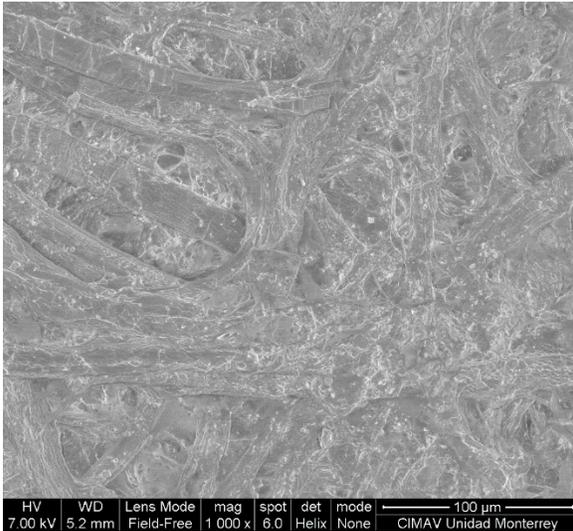
Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 32 las hojas semejan sábanas con superficies suaves y con algunas regiones que presentan arrugas y dobleces, observándose un ensamblaje homogéneo de las nanopartículas MWCNT-OH con las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente 19.23  $\mu\text{m}$ .



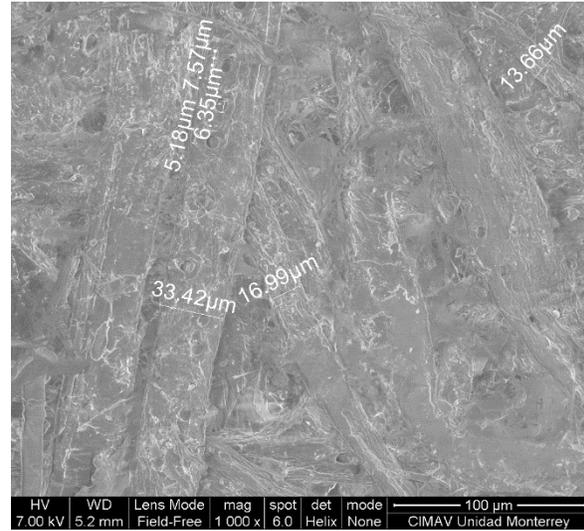
**Figura 32.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con MWCNT-OH. B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con MWCNT-OH.

Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 33 las fibras de celulosa presentan algunas regiones que presentan arrugas y dobleces, observándose un ensamblaje homogéneo de las nanopartículas MWCNT-COOH con las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente 13.86  $\mu\text{m}$ .

A)



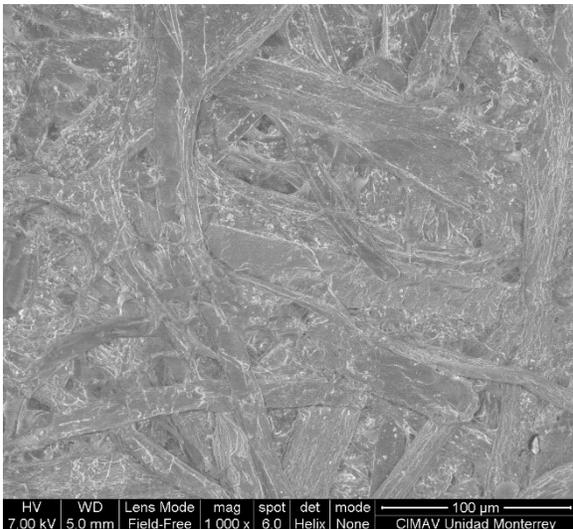
B)



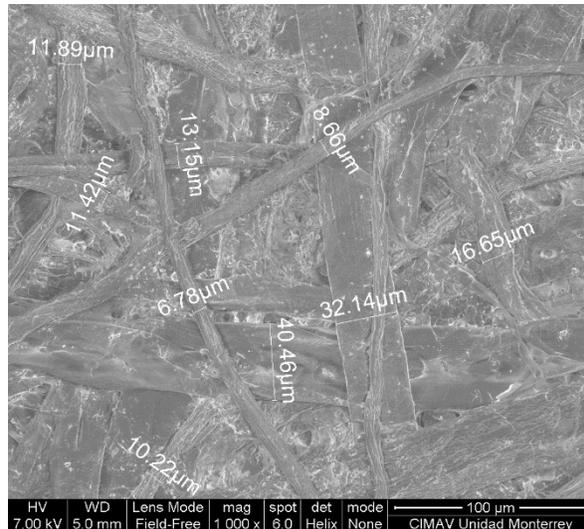
**Figura 33.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con MWCNT-COOH, B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con MWCNT-COOH.

Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 34 las fibras de celulosa presentan un ensamblaje homogéneo de las nanopartículas de Grafeno con las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente 18.94 μm.

A)

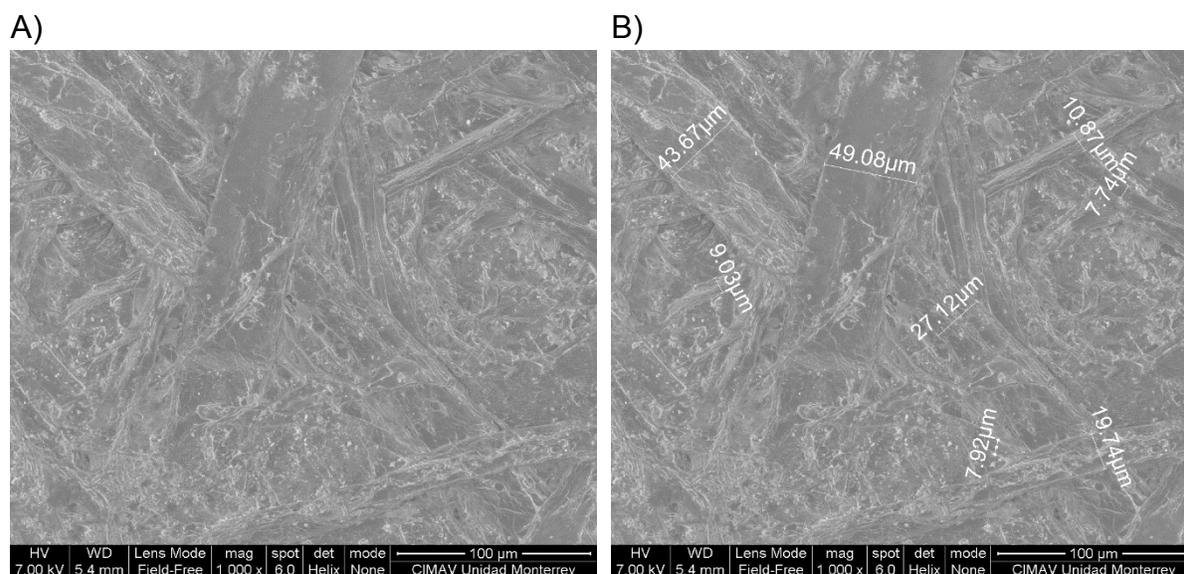


B)



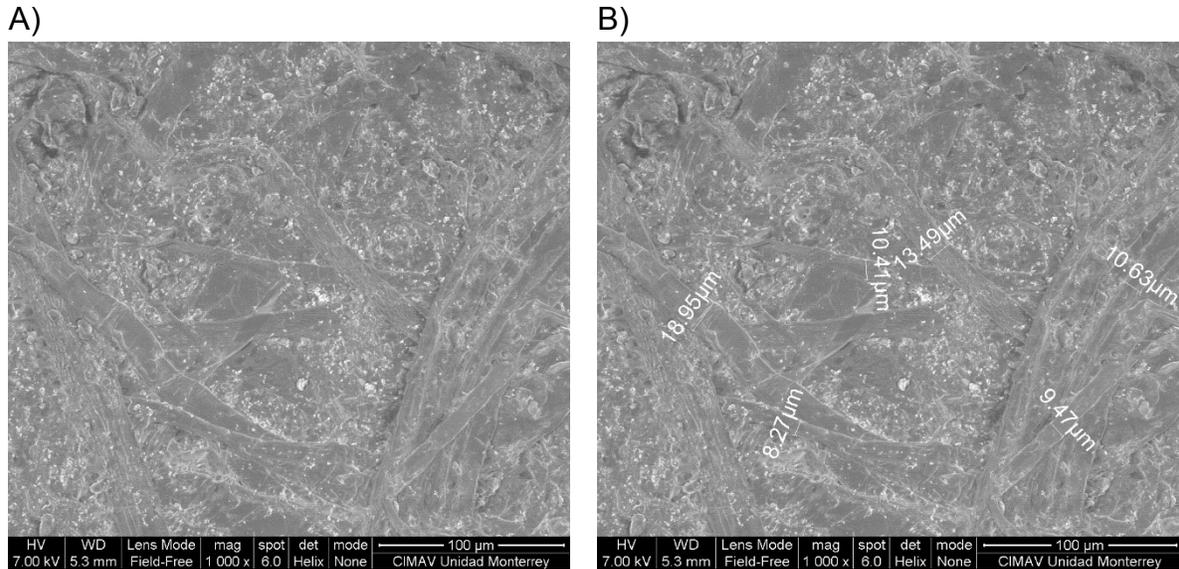
**Figura 34.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con grafeno. B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con grafeno.

Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 35 las fibras de celulosa presentan un ensamblaje homogéneo con nanopartículas de dióxido de titanio con las fibras, sin embargo se puede observar una menor dispersión de las nanopartículas en las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente 21.85  $\mu\text{m}$ .



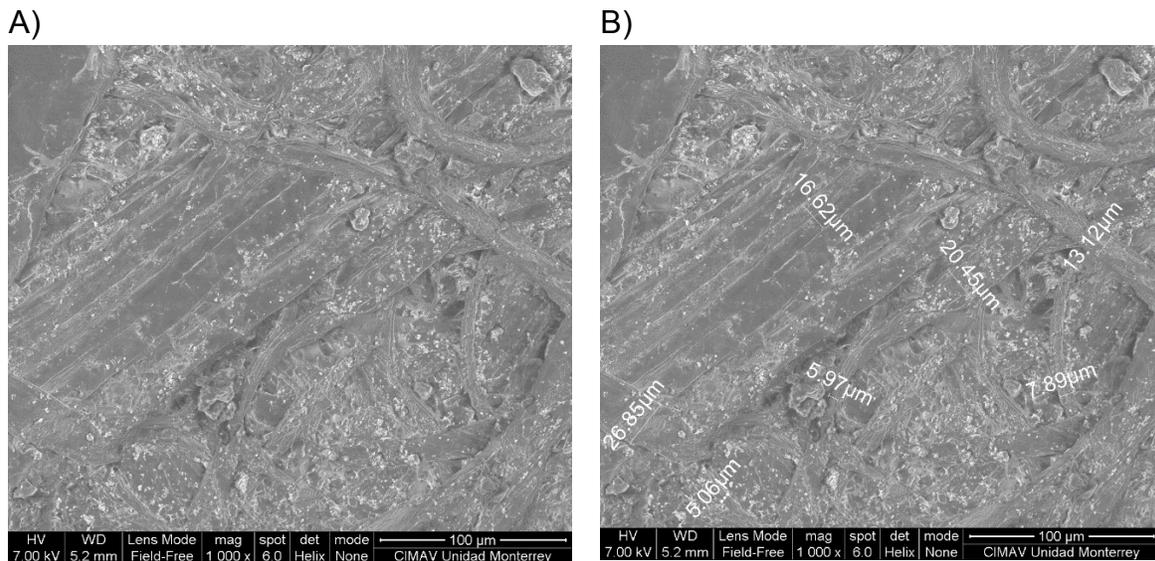
**Figura 35.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con  $\text{TiO}_2$  B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con  $\text{TiO}_2$ .

Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 36 las fibras de celulosa presentan un ensamblaje homogéneo de las nanopartículas de Óxido de Silicio con las fibras, observándose un mejor ensamblaje de las partículas a las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente 11.86  $\mu\text{m}$ .



**Figura 36.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con  $\text{SiO}_2$  B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con  $\text{SiO}_2$ .

Como puede apreciarse en las imágenes que componen la Figura 36 las fibras de celulosa presentan un ensamblaje homogéneo de las nanopartículas de dióxido de Circonio con las fibras, observándose un mejor ensamblaje de las partículas a las fibras. El tamaño promedio del diámetro de las fibras es de aproximadamente  $13.56 \mu\text{m}$ .

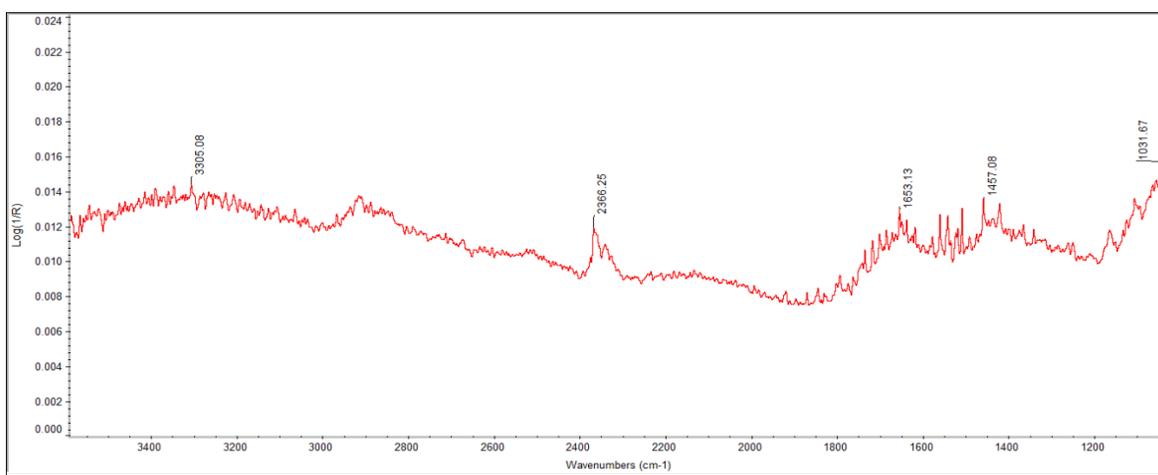


**Figura 37.** A) Imagen de SEM de fibra de celulosa Kraft con  $\text{ZrO}_2$  B) Imagen de SEM de fibras de celulosa Kraft indicando tamaño de diámetro de las fibras de celulosa con  $\text{ZrO}_2$ .

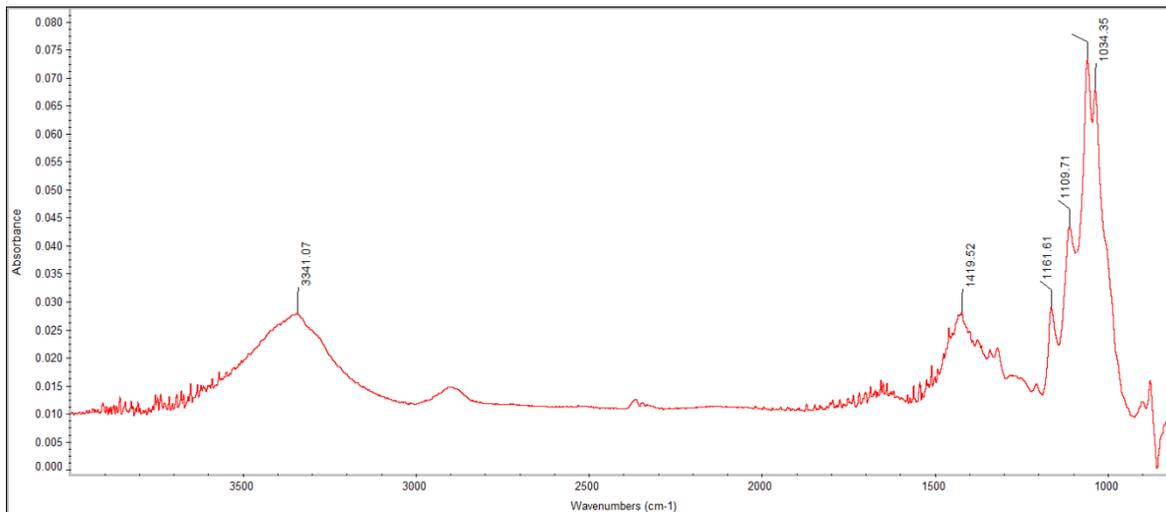
Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR). Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un rango de longitud de onda de 4.400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cada una de las muestras se mezcló con cada una de las nanopartículas para analizar el reforzamiento de las fibras de celulosa, para ello, se filtraron las fibras autoesambladas con nanopartículas y se secaron y se fabricaron las hojas de papel Kraft y se analizó con el espectrómetro. Esta técnica permitió caracterizar la estructura química de las celulosas mediante la identificación de los grupos funcionales presentes, a través del estudio de la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y las muestras analizadas.

En la Figura 38 se muestra el espectro IR de la muestra de celulosa tipo Kraft original libre de nanopartículas. Un espectro IR sirve como huella digital única de un compuesto, de hecho, la región compleja del espectro de 1,500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  se llama región de huella digital; si dos muestras tienen espectros IR idénticos es casi seguro que sean compuestos idénticos. [62]

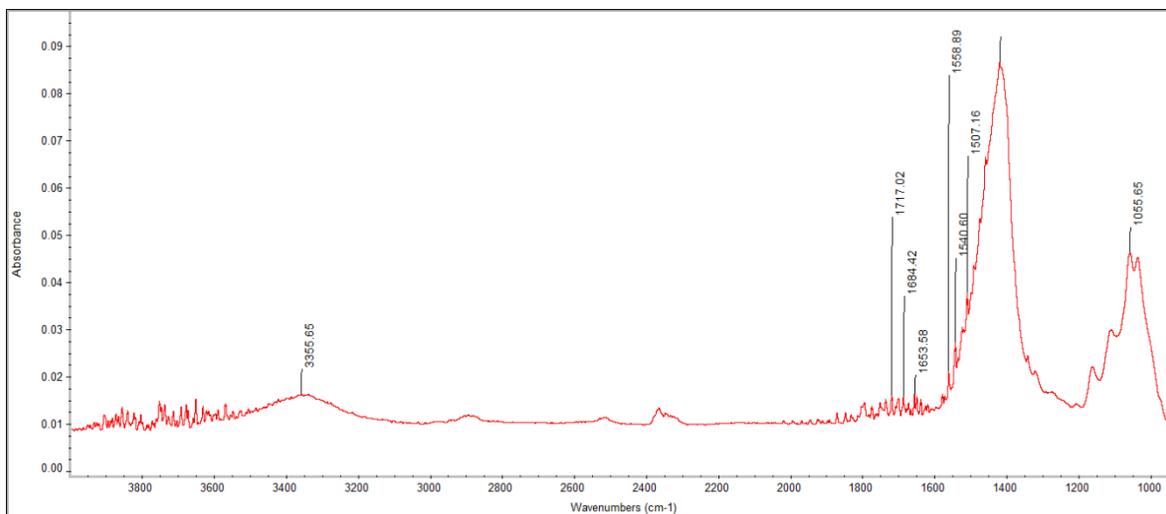
En el espectro IR de la Figuras 38 destacan dos regiones principales de absorción, la primera a altas longitudes de onda entre 3,300 y 2,300  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda en el rango de 1,650  $\text{cm}^{-1}$ . Se observan picos en el intervalo 3,650 - 3,100  $\text{cm}^{-1}$  debido a la tensión OH de los puentes de hidrógeno intermoleculares. También, un pico en la región 3,000-2,850  $\text{cm}^{-1}$ , el cual se asocia al estiramiento de los grupos CH presentes en la celulosa. El pico de absorción entre 1,066 y 1,050  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de los grupos C-O-C del anillo de la  $\beta$ -glucopiranososa que constituye a la celulosa. Los picos de absorción entre 1,630 y 1,760  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los grupos C=O presentes en la hemicelulosa. [63]



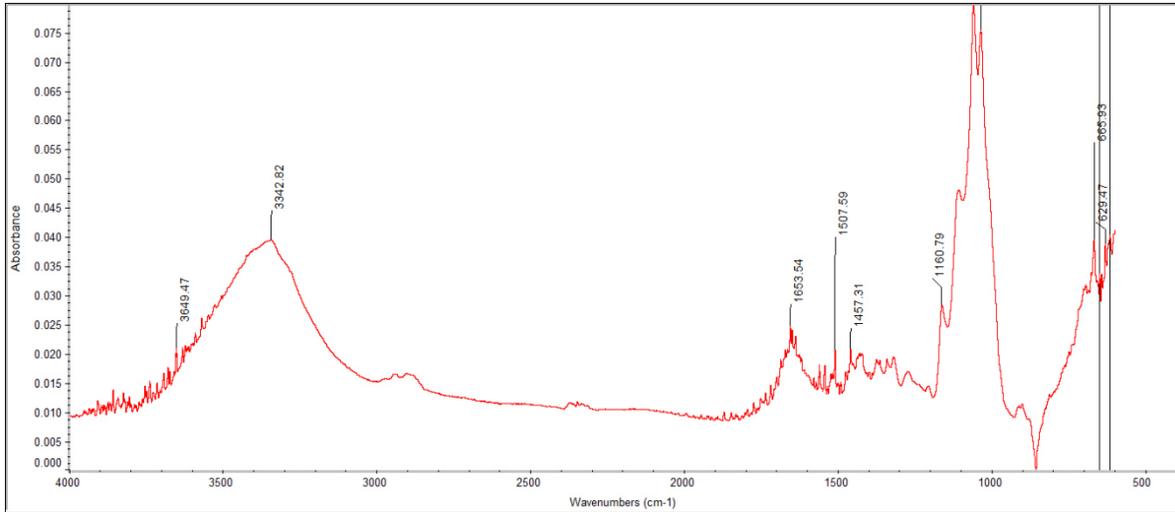
**Figura 38.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft.



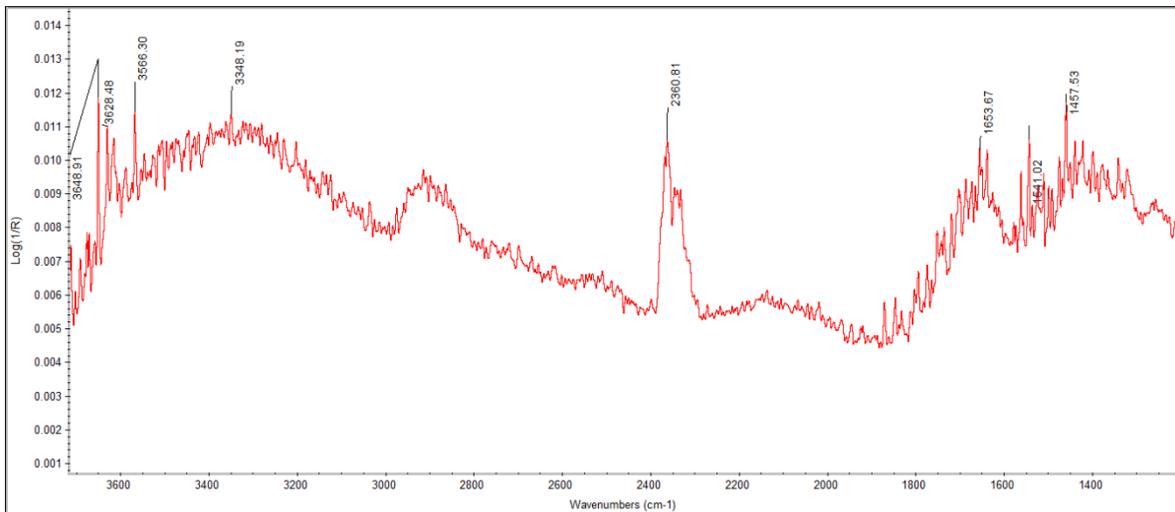
**Figura 39.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con nanotubos de carbono funcionalizados con OH<sup>-</sup>.



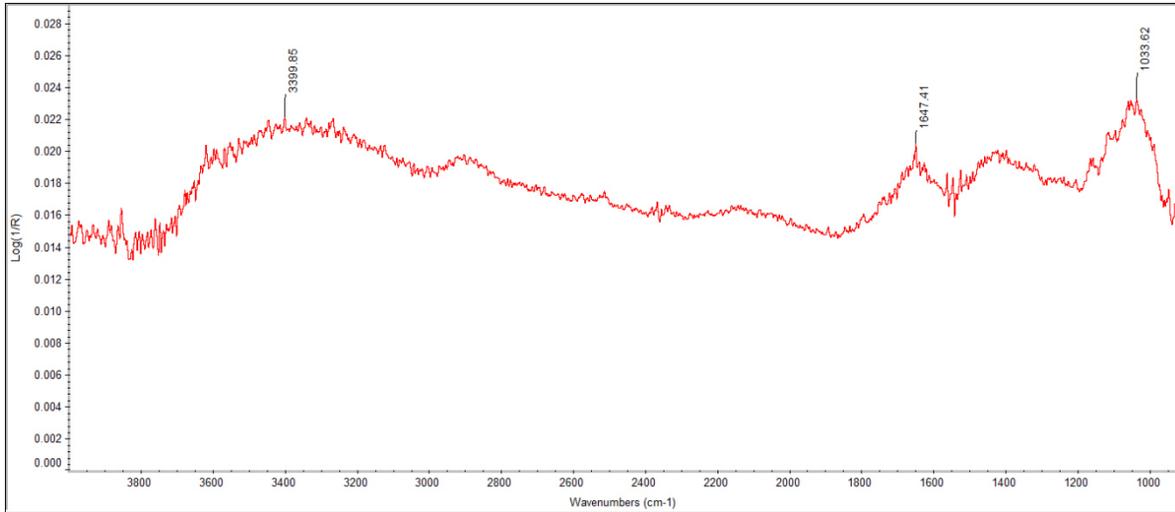
**Figura 40.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con nanotubos de carbono funcionalizados con COOH<sup>-</sup>.



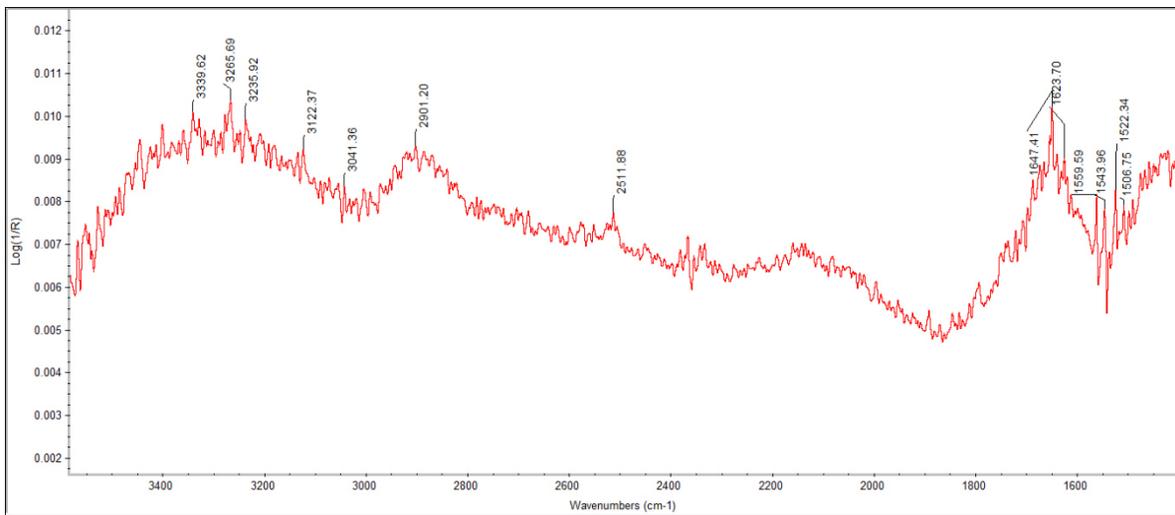
**Figura 41.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con grafeno.



**Figura 42.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con dióxido de titanio.



**Figura 43.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con dióxido de silicio.



**Figura 44.** Imagen de IR de fibra de celulosa tipo Kraft con dióxido de circonio.

#### 4.1.2 Extracción de celulosa a partir de cascarilla de soya.

Durante el proceso de extracción de la celulosa a partir de la cascarilla de soya, el material se reaccionó en una solución de hidróxido de sodio para extraer la celulosa contenida en ellas y así poder fabricar celulosa de papel a partir de la celulosa extraída de la soya. Las fibras fueron analizadas para conocer la cantidad de celulosa y los resultados se muestran en la Tabla 8.

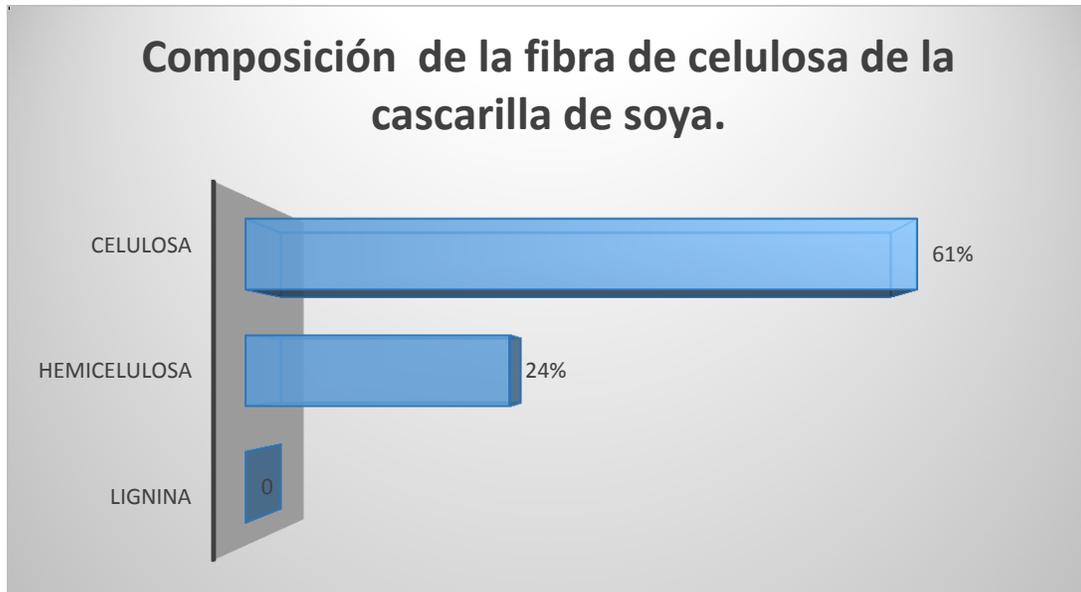
**Tabla 8.** Análisis composicional de la cascarilla de soya.

	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>
<b>W(g) Crisol</b>	19.24	31.59	30.75
<b>W (g) Muestra</b>	0.52	1.01	1.02
<b>W(g) Inicial</b>	19.76	32.60	31.77
<b>W(g) Final</b>	19.73	32.53	31.77
<b>% Humedad</b>	0.14	0.21	0.20
<b>MS</b>	94.67	93.21	93.87
<b>NDF/M.S</b>	88.68	80.70	83.23
<b>ADF/M.S</b>	63.32	58.25	62.49
<b>Lignina/M.S</b>	0.00	0.00	0.00
<b>Hemicelulosa</b>	25.36	23.41	23.93
<b>Celulosa</b>	63.76	59.32	60.62

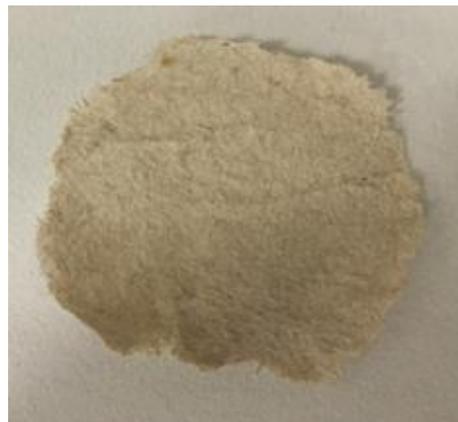
Base Materia Seca (MS): Los nutrientes de la muestra se expresan habiendo quitado el agua desde el cálculo.

Fibra Detergente Neutro (FDN, en ingles NDF): Es una medición de la hemicelulosa, celulosa y lignina representando toda la parte fibrosa del forraje fibra Detergente.

Ácido (FDA, en ingles ADF): Es la cuantificación de la celulosa y la lignina. A medida que el contenido de lignina aumenta la digestibilidad de la celulosa disminuye; por lo tanto, el contenido de FDA se correlaciona negativamente con la digestibilidad total del insumo evaluado.



**Gráfico 7.** Análisis composicional de la celulosa proveniente de la cascarilla de soya extraída mediante método alcalino.



**Figura 45.** Producción de hoja de papel artesanal de celulosa de soya después del tratamiento alcalino, lavado filtrado y secado.

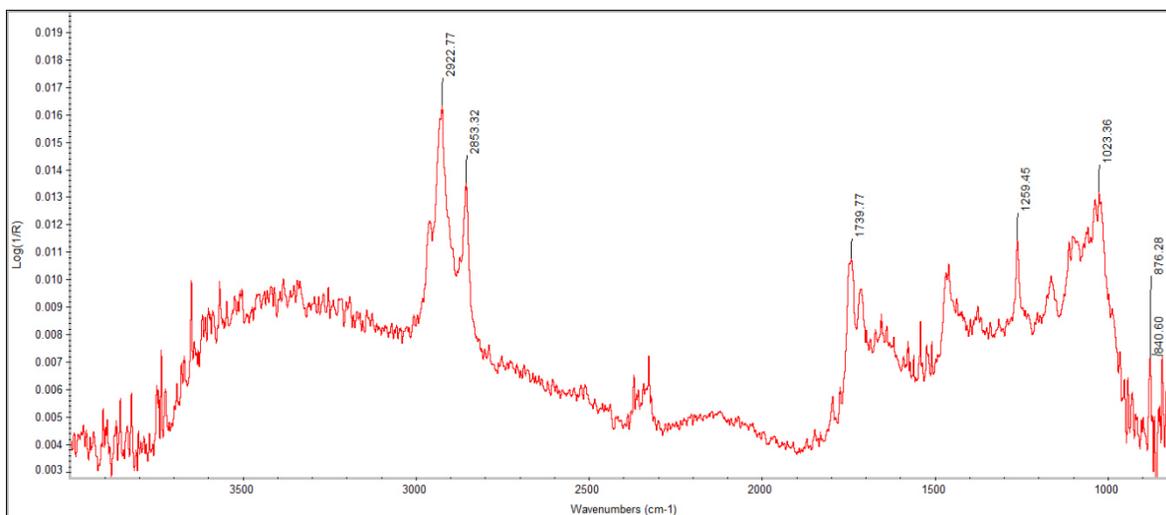
Análisis de espectroscopia infrarroja.

La caracterización química de las muestras de cascarilla de soya y celulosa de cascarilla de soya fue utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

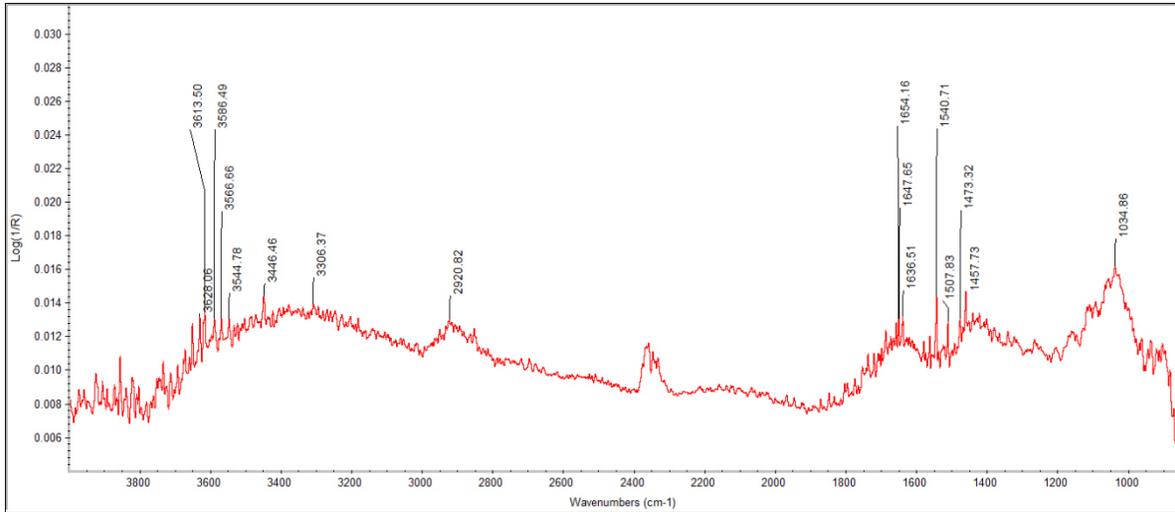
Un análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) fue realizado para la muestra de cascarilla de soya natural (Figura 46) y fibras de celulosa de soya (Figura 47).<sup>[64]</sup>

En el espectro de la cascarilla de soya figura 46, muestra un pico de  $2853\text{ cm}^{-1}$  pudiéndose ubicar con facilidad las bandas de vibración de enlaces C–H, pertenecientes a alquílicos y alifáticos, presentes en celulosa, hemicelulosa y lignina. El pico de  $1739\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con los enlaces C=O de cetona presentes en la hemicelulosa.<sup>[65]</sup> La banda  $1023\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los anillos aromático y por último la banda a  $876\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H de los grupos aromáticos.<sup>[66]</sup>

En el espectro de la celulosa de soya (Figura 44) muestra unos picos de banda ancha entre  $3600$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , el cual se debe a las vibraciones de estiramiento características de los enlaces O-H presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina.<sup>[67]</sup> La intensidad de la banda  $2920\text{ cm}^{-1}$  esa tribuida a los enlaces C-H, pertenecientes a alquílicos y alifáticos, presentes en celulosa, hemicelulosa y lignina, mientras el pico de  $1636\text{ cm}^{-1}$  es asignado al enlace C=C de las vibraciones de estiramiento de los anillos aromáticos. El pico  $1259\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de enlace C-H del  $\text{CH}_2$ . La banda  $1034\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los anillos aromáticos y por último la banda a  $840\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-H de los grupos aromáticos. Lo anterior reafirma la idea de que las paredes celulares de la cascarilla de soya contienen celulosa y hemicelulosa.<sup>[68]</sup>

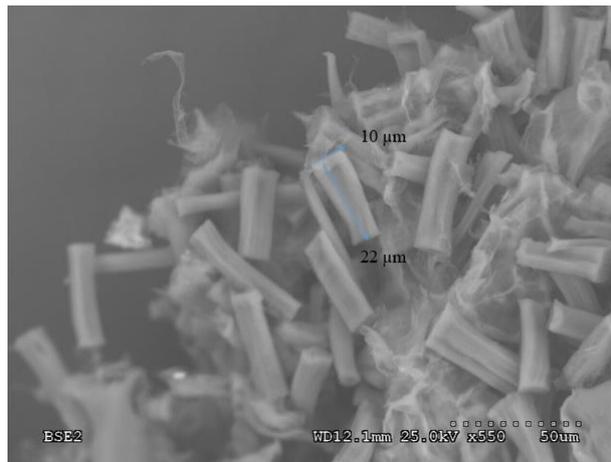


**Figura 46.** Imagen de espectroscopia infrarroja de cascarilla de soya.



**Figura 47.** Imagen de espectroscopia infrarroja de fibras de celulosa de soya.

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para analizar la superficie de la hoja de papel artesanal proveniente de la cascarilla de soya. Es importante mencionar que a nivel morfológico se observa en la superficie del material una notable descamación como consecuencia de la reacción química alcalina, resultados que apoyan la ocurrencia de la transformación química deseada.



**Figura 48.** Imágenes de SEM muestras las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya.

#### 4.1.3 Microcelulosa

El diseño experimental para lograr la obtención microcelulosa partir de celulosa de la cascarilla de soya y celulosa tipo Kraft se realizó utilizando un tratamiento con ultrasonido para fragmentar el tamaño de las fibras y hacer crecer las fibras aumentando la resistencia a la tensión de las mismas.

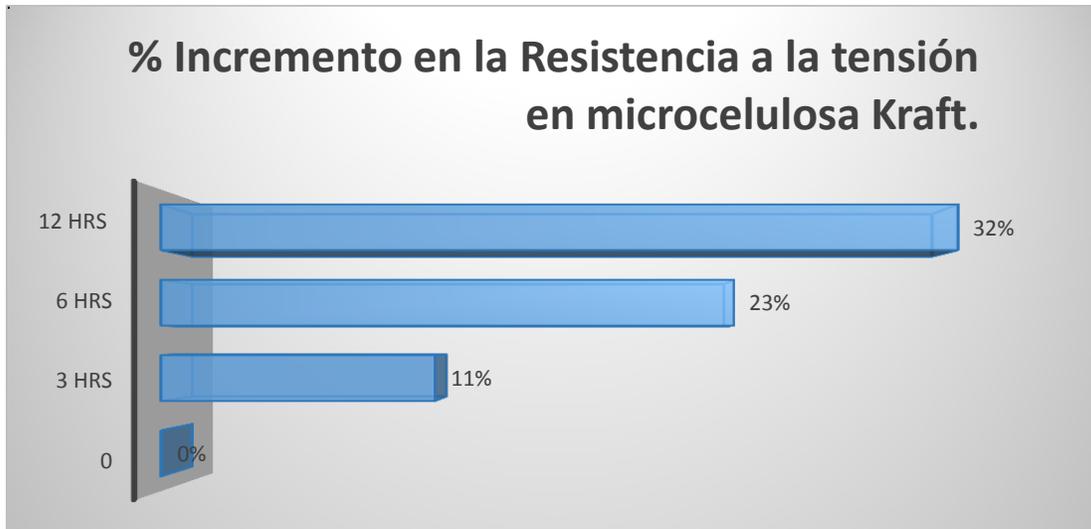


**Figura 49.** Sonicación de la fibra de celulosa para la producción de microfibras de celulosa.

**Tabla 9.** Incremento en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa Kraft utilizando ultrasonido.

Microcelulosa tipo Kraft	Tensión	Incremento en la resistencia a la tensión.
Ultrasonido (hr)	Kg/15mm	%
0	4.52	0
3	5.02	11
6	5.56	36
12	5.97	32

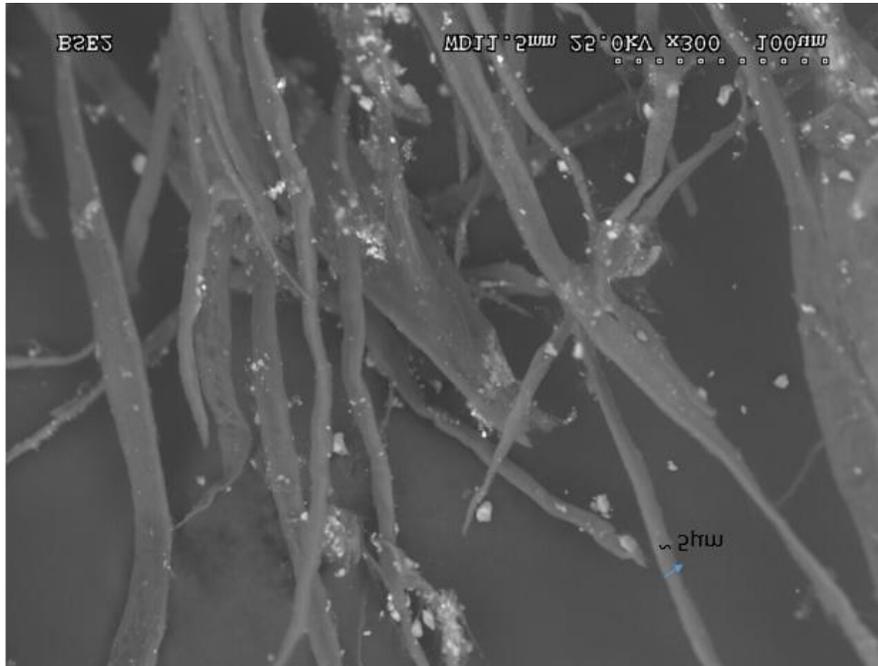
Durante el proceso de ultrasonido, las fibras de celulosa Kraft se introdujeron en un baño de ultrasonido durante 3, 6 y 12 horas, después de llevarlos filtrado y secado para realizarles la prueba de tensión, los resultados son mostrados en la tabla 9 y como se observa en el gráfico 8 donde nos indican un aumento máximo en sus resistencia de un 32 %.



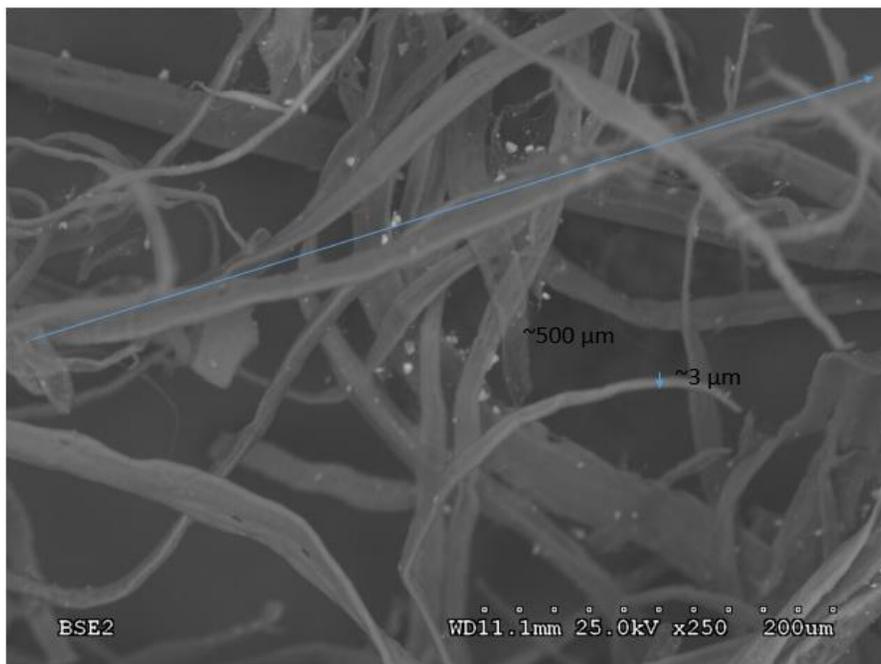
**Gráfico 8.** Incremento en la Resistencia a la tensión en la microcelulosa tipo Kraft.



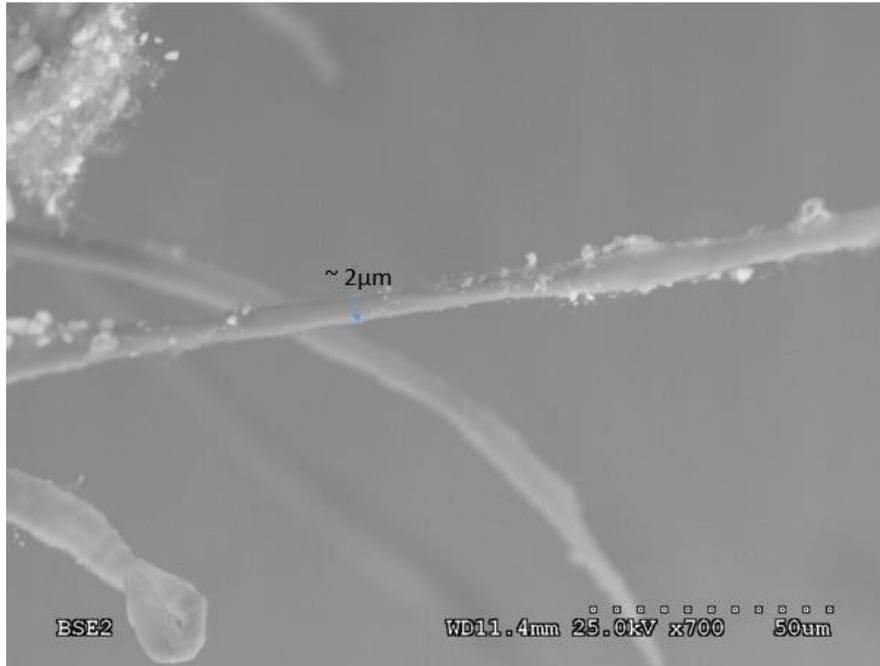
**Figura 50.** Imagen de SEM. Fibra de celulosa tipo Kraft sin utilizar ultrasonido.



**Figura 51.** Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 3 horas de ultrasonido.



**Figura 52.** Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 6 horas de ultrasonido.

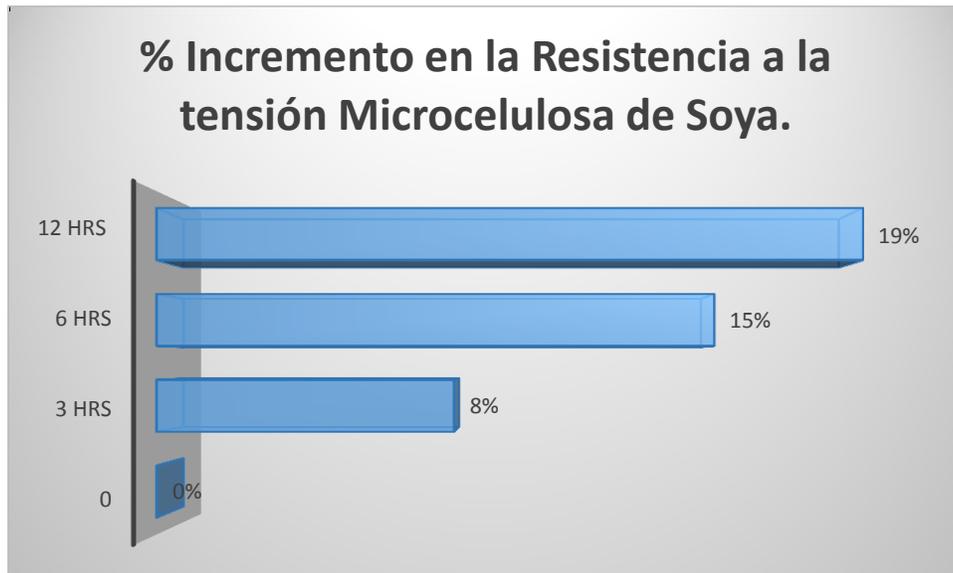


**Figura 53.** Imagen de SEM de microfibras de celulosa Kraft de con 12 horas de ultrasonido.

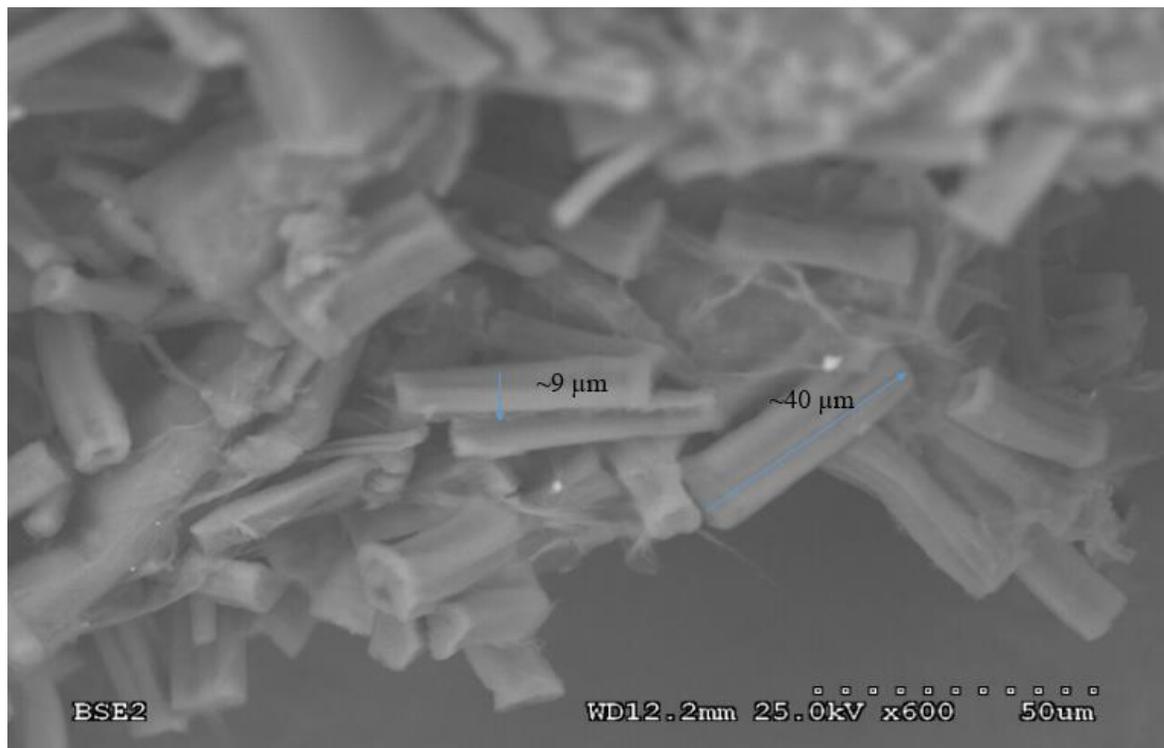
**Tabla 10.** Incremento en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa de soya utilizando ultrasonido.

Microcelulosa de soya	Tensión	Incremento en la Resistencia a la tensión
Ultrasonido (hr)	Kg/15mm	%
<b>0</b>	3.1	0%
<b>3 hrs</b>	3.34	8%
<b>6 hrs</b>	3.56	15%
<b>12 hrs</b>	3.68	19%

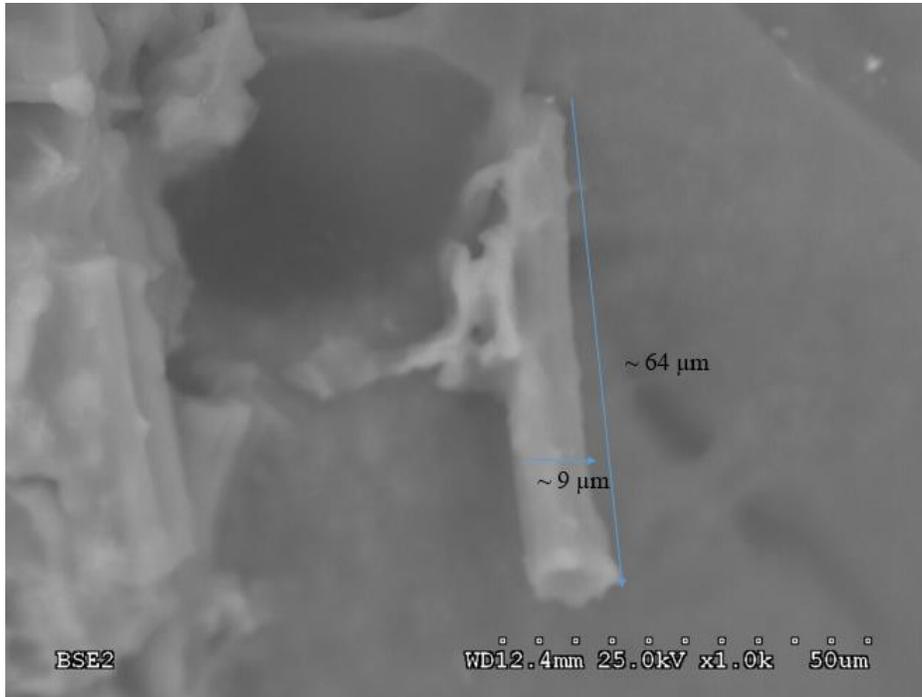
Durante el proceso de ultrasonido, las fibras de celulosa provenientes de la soya se introdujeron en un baño de ultrasonido durante 3, 6 y 12 horas, después de llevaron filtrado y secado para realizarles la prueba de tensión, los resultados son mostrados en la tabla 10 y como se observa en el gráfico 9 donde nos indican un aumento máximo en sus resistencia de un 19 %.



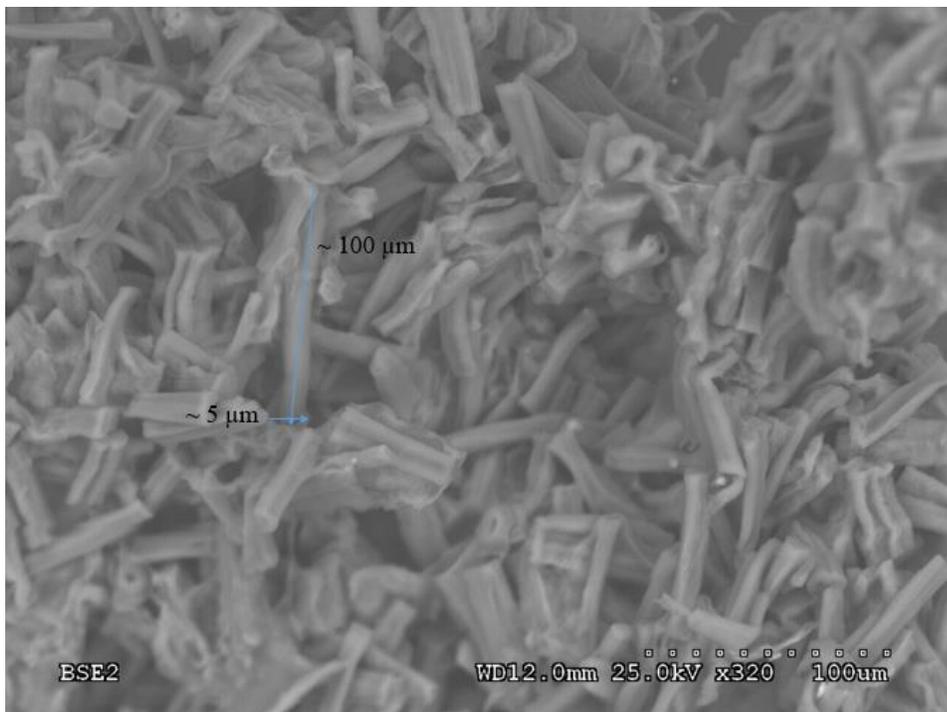
**Gráfico 9.** Incremento en la Resistencia a la tensión en la microcelulosa de soya.



**Figura 54.** Imágenes de SEM muestran las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 3 horas de ultrasonido.



**Figura 55.** Imágenes de SEM muestran las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 6 horas de ultrasonido.



**Figura 56.** Imágenes de SEM muestran las fibras de celulosa provenientes de la cascarilla de soya aplicándose 12 horas de ultrasonido.

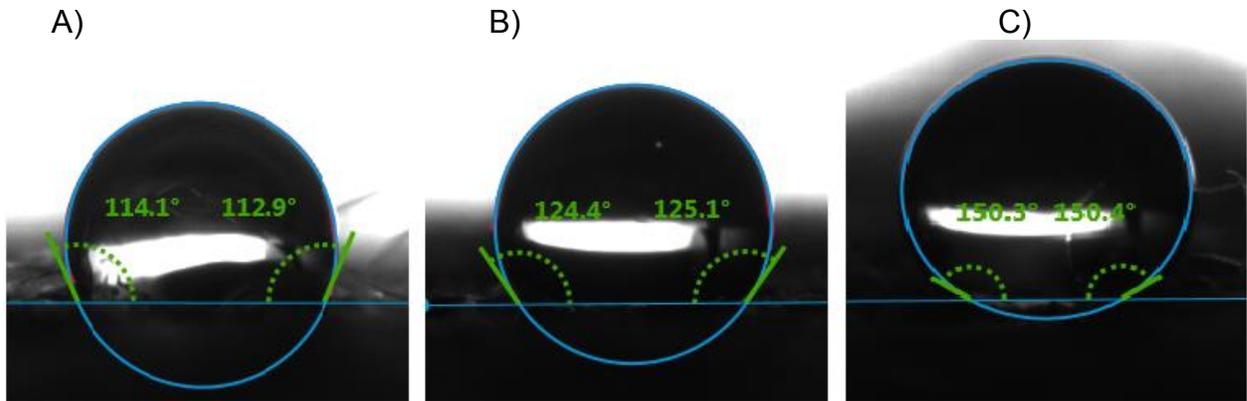
#### 4.1.4 Papel Hidrofóbico.

Esta investigación muestra cómo la combinación de celulosa con dióxido de silicio proporciona un comportamiento hidrofóbico que aumenta el ángulo de contacto entre la superficie del material y el agua, la hiper-hidrofobicidad se alcanzaría cuando la gota de agua tuviera un ángulo de contacto con la superficie superior a 150 ° con un ángulo de histéresis inferior a 10 o esas superficies son repelentes al agua y tienen propiedades de autolimpieza o efecto loto, la ultra-hidrofobicidad ocurre con ángulos de contacto entre 120° y 150° como se ve en las figuras 57 y 58.

Las propiedades mecánicas aumentaron considerablemente dando un 41 % de aumento en resistencia a la tracción y 55% en resistencia a la compresión en el caso de fibras de celulosa Kraft y un aumento del 46% en resistencia a la tracción y 56% en resistencia a la compresión para el caso de cáscaras de soja con fibra de celulosa.

**Tabla 11.** Resultados de las propiedades hidrofóbicas y mecánicas de la celulosa a partir de fibra de papel a base de celulosa de tipo kraft.

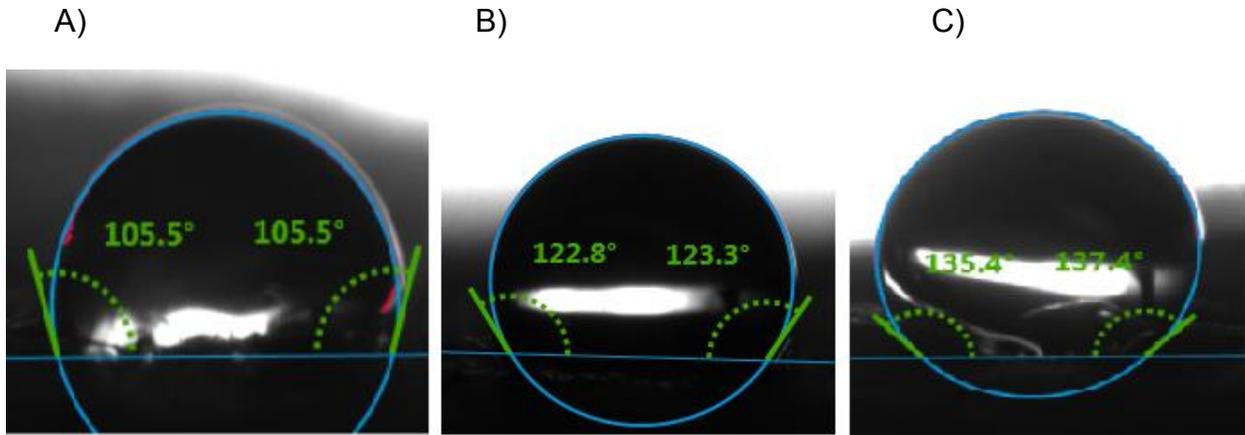
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Humedad</b>	<b>Tensión</b>	<b>Prueba de Mullen</b>	<b>Ángulo de Contacto</b>	<b>Prueba de Cobb</b>
<b>% peso</b>	<b>%</b>	<b>Kg/15mm</b>	<b>lbf/in<sup>2</sup></b>	<b>(°)</b>	<b>g/m<sup>2</sup></b>
<b>Blanco</b>	4	3.66	22	77.129	25
<b>0.01</b>	2.2	5.15	29	114.10	17.2
<b>0.03</b>	1.1	5.62	34	124.40	14.3
<b>0.05</b>	0.09	6.08	39	150.30	10.9



**Figura 57.** El ángulo de contacto del agua sobre la fibra de celulosa Kraft con SiO<sub>2</sub>  
 A) 0.01% w/w SiO<sub>2</sub>, B) 0.03% w/w SiO<sub>2</sub> y C) 0,05% w/w. SiO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Resultados de las propiedades hidrofóbicas y mecánicas de las fibras de celulosa de soya.

SiO <sub>2</sub>	Humedad	Tensión	Prueba Mullen	Ángulo de Contacto	Prueba de Cobb
% peso	%	Kg/15mm	lbf/in <sup>2</sup>	(°)	g/m <sup>2</sup>
Blanco	4.4	3.5	18	69	28
0.01	2.6	4.2	23.2	105	19.5
0.03	1.5	4.4	25.5	123	16.3
0.05	1.3	5.1	28	135	12.2

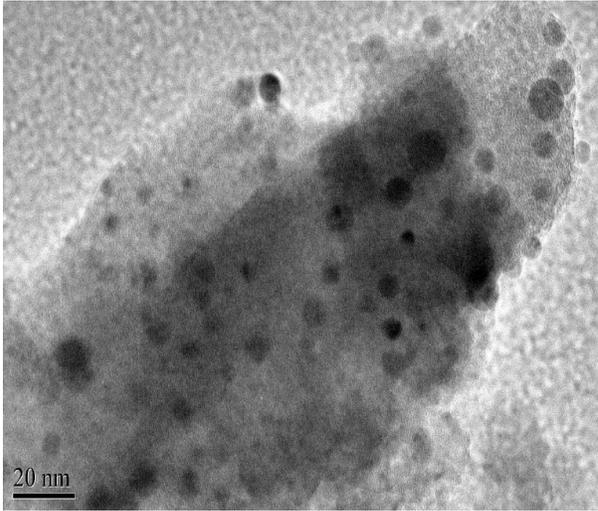


**Figura 58.** El ángulo de contacto del agua sobre la fibra de celulosa de soya con  $\text{SiO}_2$  A) 0.01% w/w  $\text{SiO}_2$ , B) 0.03% w/w  $\text{SiO}_2$  y C) 0,05% w/w.  $\text{SiO}_2$ .

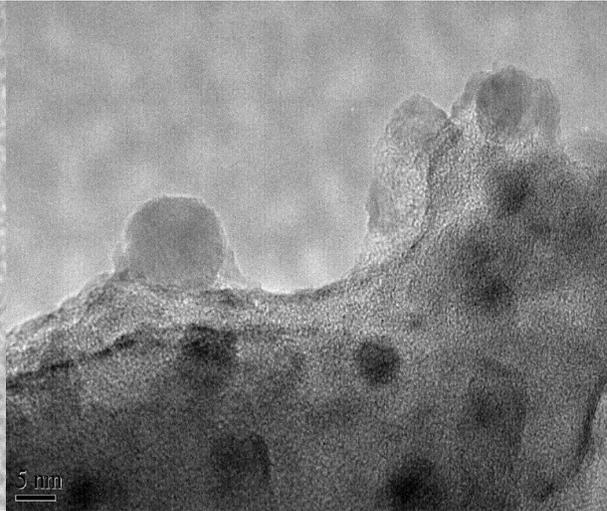
La morfología del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) se caracterizó y se observó mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM), en los que se muestran en la Figura 59 donde se puede observar el tamaño de partícula del dióxido de silicio utilizado para la hidrofobicidad del material que varía de 10 a 20 nm.

La morfología de la celulosa se estudió más fácilmente mediante el microscopio electrónico de barrido SEM como se muestra en la figura 60 donde se observan las nanopartículas autoensambladas de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en las fibras de celulosa Kraft y cáscaras de soya, donde observamos una mayor dispersión en aquellas con mayor concentración.

A)



B)



**Figura 59.** Imágenes TEM de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) A) dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) 10 nm, B) dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) 20 nm.

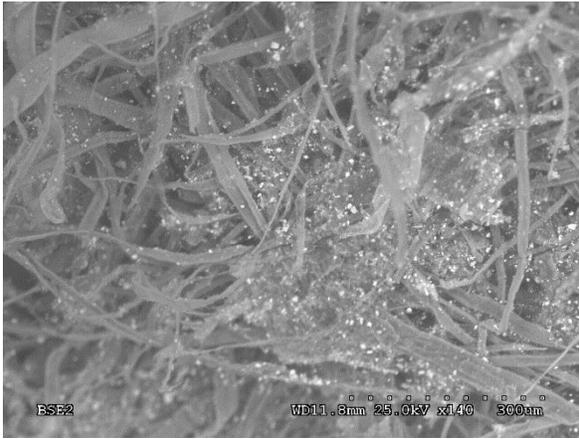
A)



B)



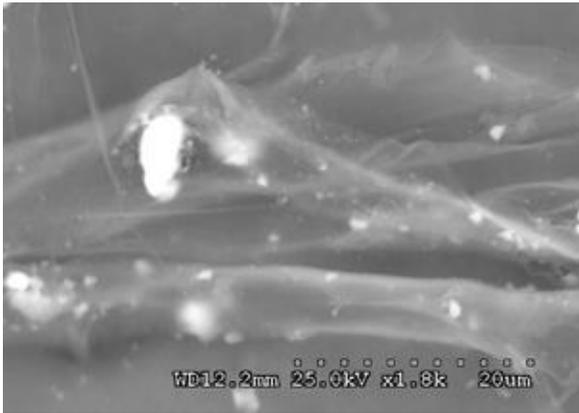
C)



D)



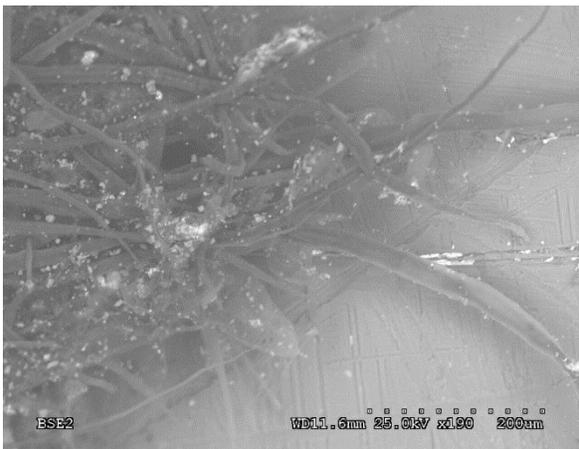
E)



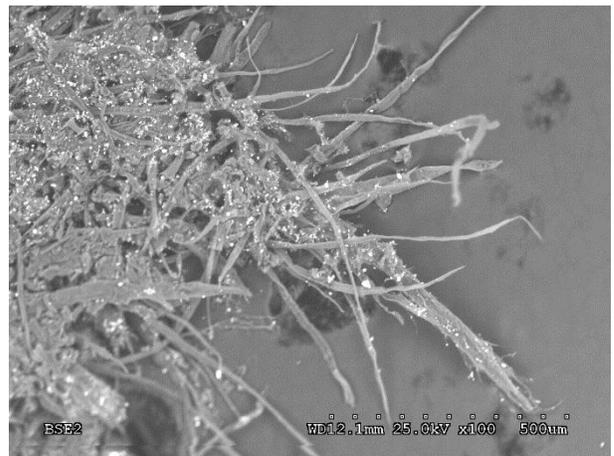
F)



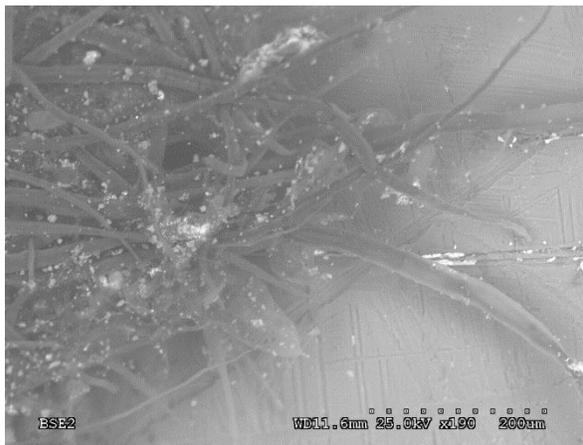
A)



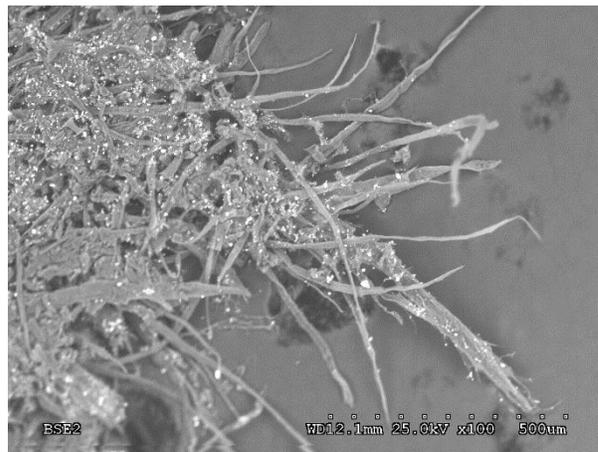
B)



G)



H)



**Figura 60.** SEM de SiO<sub>2</sub> A) fibra de celulosa Kraft, B) fibra de celulosa Kraft con 0.01% w/w SiO<sub>2</sub>, C) fibra de celulosa Kraft con 0.03% w/w SiO<sub>2</sub>, D) fibra de celulosa Kraft con 0.05% w/w SiO<sub>2</sub>, E) fibra de celulosa de soya, F) fibra de celulosa de soya con 0.01% w/w SiO<sub>2</sub>, G) fibra de celulosa de soya con 0.03% w/w SiO<sub>2</sub>, H) fibra de celulosa de soya con 0.05% w/w SiO<sub>2</sub>.

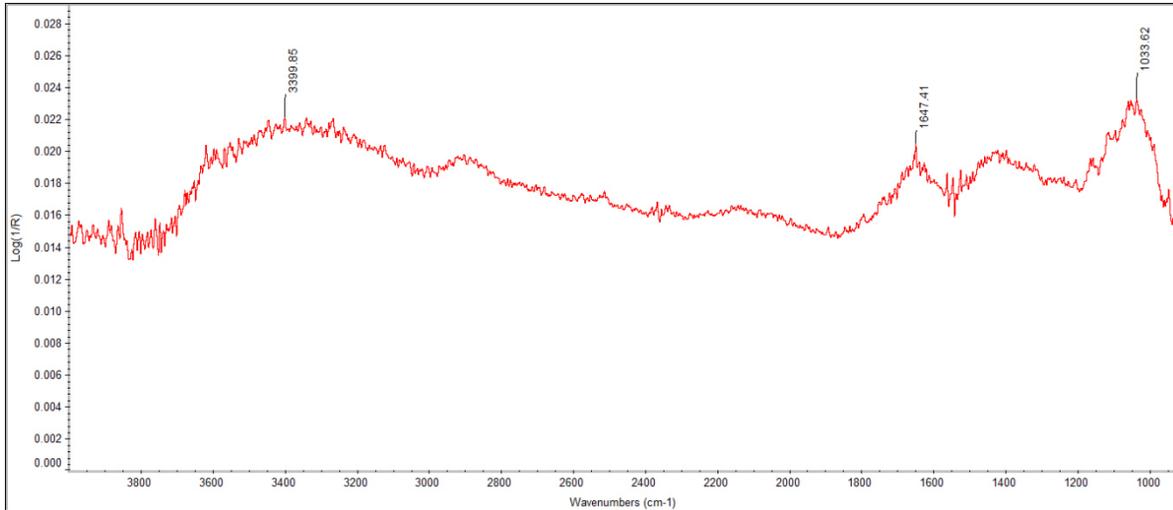
La caracterización química de las muestras de celulosa tipo Kraft y celulosa de cascarilla de soya fueron analizadas utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

Un análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) fue realizado para la muestra de fibra de celulosa Kraft con nanopartículas de óxido de Silicio (Figura 61) y fibra de celulosa de soya (Figura 62).<sup>[64]</sup>

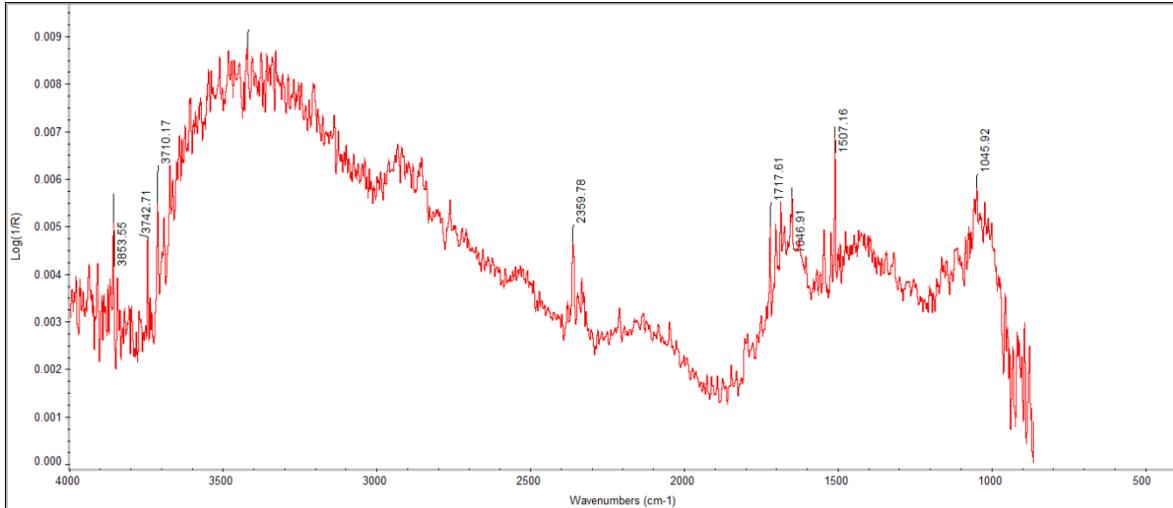
En el espectro de las fibras de celulosa Kraft, muestra un pico de 3399 cm<sup>-1</sup> pudiéndose ubicar con facilidad las bandas de vibración de enlaces C–H, pertenecientes a alquílicos y alifáticos, presentes en celulosa, hemicelulosa y lignina. El pico de 1647 cm<sup>-1</sup> se relacionan con los enlaces C=O de cetona presentes en la hemicelulosa.<sup>[65]</sup> La banda 1033 cm<sup>-1</sup> es atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los anillos aromático.<sup>[66]</sup>

En el espectro de la celulosa de soya con nanopartículas de óxido de silicio (Figura 62), muestra unos picos de banda ancha entre 3600 y 3200 cm<sup>-1</sup>, el cual se debe a las vibraciones de estiramiento características de los enlaces O-H presentes en la celulosa, hemicelulosa.<sup>[67]</sup> La intensidad de la banda 2359 cm<sup>-1</sup> esa tribuida a los enlaces C-H, pertenecientes a alquílicos y alifáticos, presentes en celulosa, hemicelulosa, mientras el pico de 1700 y 1600 cm<sup>-1</sup> es asignado al enlace C=C de las vibraciones de estiramiento de los anillos aromáticos. La banda 1045 cm<sup>-1</sup> es atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los anillos aromáticos.

Lo anterior reafirma la idea de que las paredes celulares de la cascarilla de soya contienen celulosa y hemicelulosa. [68]



**Figura 61.** Espectroscopia IR celulosa tipo Kraft con nanopartículas de silicio.



**Figura 62.** Espectroscopia IR celulosa de soya con nanopartículas de silicio.

# *Capítulo 5*

## *Conclusiones*

## Capítulo 5 Conclusiones

Este proyecto de tesis, se consiguió determinar la influencia que existe en el uso de nanopartículas para el reforzamiento de las propiedades mecánicas de la fibra de celulosa tipo Kraft, debido a que el material fibroso reciclado pierde sus propiedades estructurales o tienen diferencias de calidad con respecto a productos similares elaborados con fibra virgen y que, a su vez, disminuye la facultad de enlazado y la formación de puentes de hidrógeno; esto afecta negativamente a las propiedades de resistencia en la estructura del papel.

En el presente trabajo se agregaron nanopartículas en la fabricación de papel Kraft, con el propósito de incrementar sus propiedades de resistencia, se adicionaron en concentraciones de 0.01, 0.03, 0.05 % w/w. Se obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas tanto de compresión como de tensión a temperatura ambiente.

- Subió en un 46 % la resistencia a la tensión y en un 49 % a resistencia a la compresión al ensamblar nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados con grupo hidroxilo (MWCNT-OH) al 0.05 % w/w. en la fibra de celulosa tipo Kraft, ya que estas nanopartículas al funcionalizarse logran una mejor dispersión de ellas evitando aglomeraciones.
- Se obtuvo un crecimiento de un 56 % las propiedades mecánicas a la tensión y un 55 % las propiedades mecánicas a la compresión al ensamblar nanopartículas de carbono multicapa funcionalizados con grupo carboxilo (MWCNT-COOH) al 0.05 % w/w a la fibra de celulosa tipo Kraft, ya que estas partículas al funcionalizarse logran una mejor dispersión de ellas evitando aglomeraciones.
- Aumenta en un 67% las propiedades mecánicas a la tensión y un 79 % las propiedades mecánicas a la compresión al ensamblar nanopartículas de grafeno a las fibras de celulosa tipo Kraft, ya que estas partículas cuentan con un enlace C-C que las hace ser sumamente fuerte y flexible.
- Se incrementa en un 37 % las propiedades mecánicas a la tensión y un 29 % las propiedades mecánicas a la compresión al ensamblar nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) con tamaño de partícula de 20 nm.
- Avanzó en un 66 % las propiedades mecánicas a la tensión y un 77 % las propiedades mecánicas a la compresión al ensamblar nanopartículas de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) con tamaño de partícula de 20 nm, donde aparece una notable disminución en la absorción de humedad en las fibras de celulosa.

- Aumenta en un 53 % las propiedades mecánicas a la tensión y un 70 % las propiedades mecánicas a la compresión al ensamblar nanopartículas de dióxido de circonio  $ZrO_2$  con tamaño de partícula de 20 nm.
- El método alcalino para la extracción de celulosa de soja, da mejores resultados como aparecen en la donde se observa una producción de pulpa de celulosa con una composición del 24 % de hemicelulosa y un 61 % promedio de celulosa virgen.
- Las microfibras de celulosa se posible obtener a partir de fibras de celulosa tipo Kraft y fibras de celulosa de soja, aplicando ultrasonido a partir 6 horas.
- La microfibra de celulosa obtenida a partir de 12 horas fortalece las interacciones entre fibras, y se obtiene un incremento de 32% en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa Kraft y un 19 % en la resistencia a la tensión en las microfibras de celulosa de soja.
- Las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión y compresión que se hicieron al nanocompuesto, las fibras de celulosa de soja con nanopartículas de dióxido de silicio aumentaron un 46% en la resistencia a la tracción y un 56% en la resistencia a la compresión.
- Es posible fabricar papel hidrofóbico basado en el uso de celulosa Kraft y celulosa de cáscara de soja por autoensamblaje con nanopartículas de dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) con un tamaño de partícula de 20 nm, en el caso de celulosa Kraft es posible aumentar su ángulo de contacto hasta  $150^\circ$  (0.05 % w/w.), y en el caso de celulosa de soja fue  $135^\circ$  (0.05 % w/w).

# *Capítulo 6*

## *Recomendaciones*

## Capítulo 6 Recomendaciones

En base a las conclusiones encontradas, es importante mencionar las siguientes recomendaciones con el fin de complementar los resultados obtenidos, así como proponer futuros trabajos de investigación en la línea de materiales fabricados a partir de celulosa.

- En esta investigación sólo se tuvo la oportunidad de evaluar las propiedades mecánicas a temperatura ambiente; sin embargo, es importante realizar pruebas mecánicas en caliente y frío con el fin de conocer las propiedades mecánicas del material a temperaturas elevadas similares a las alcanzadas en servicio.
- Con el objetivo de complementar la atribución del aumento de la resistencia mecánica, se recomienda evaluar las formulaciones propuestas en cada uno de sus tratamientos térmicos por caracterización de microscopía electrónica de barrido, para así de esta manera visualizar cambios microestructurales en referencia a la adición de nanopartículas.
- Investigar la cantidad de celulosa que se pueden obtener de otros desechos orgánicos de otras plantas o semillas para la producción de nanocelulosa y microcelulosa.

## Referencias

1. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT (2016). Consultado 09-11-2016 en <http://www.semarnat.gob.mx/>
2. Marsh J.T. y F.C. Wood (1942) An Introduction to the Chemistry of Cellulose. Second Ed. London, Chapman and Hall Ltd.
3. Hon D. y N. Shiraishi (eds.) (2001) Wood and Cellulosic Chemistry. Second Ed. New York, Marcel Dekker Inc.
4. Imagen obtenida de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Papel#/media/File:Papier\\_fabrication.jpg](https://es.wikipedia.org/wiki/Papel#/media/File:Papier_fabrication.jpg)
5. García Hortal, José A. (2007). Fibras papeleras. Barcelona. Edicions UPC. [ISBN 978-84-8301-916-0](#)
6. Industria del papel de las pastas Directores del capítulo Kay Teschke y Paul Demers
7. Imagen obtenida de: <http://www.supernatural.cl/DERIVADOS-DE-LA-SOYA.jpg>
8. [www.gob.mx/agroasemex](http://www.gob.mx/agroasemex)
9. ACKERMANN, C. 2000. Bleaching of Deinked Pulp. En: Recycled Fiber and Deinking. Chapter 9. pp. 307–352.
10. Imagen obtenida de: <http://www.ecologiaverde.com/tag/papel/.jpg>
11. García-Merás Capote, Sandra: Efecto de la humedad en el papel aislante del transformador. Universidad Carlos III de Madrid. 2005.
12. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003) Introducción a la nanotecnología, Reverté, España, pp. 118-120.

13. C. Lárez-Velásquez; S. Koteich-Khatib; F. López-González, Ed. (2015). Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
14. O'Connell, M. J. (2006) Carbon nanotubes properties and applications, Taylor & Francis, U.S.A., pp. 1-7.
15. Taylor, Robert; Coulombe, Sylvain; Otanicar, Todd; Phelan, Patrick; Gunawan, Andrey; Lv, Wei; Rosengarten, Gary; Prasher, Ravi et al. (2013).
16. Pedro Atienzar Corvillo, Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Valencia 2007.
17. S. Iijima, Nature (London, United Kingdom) 1991, 354, 56
18. J. P. Lu, Phys. Rev. Let. 1997, 79, 1297.
19. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Nature 1996, 381, 678
20. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, Science 1997, 277, 1971.
21. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, Phys. Rev. B 1998, 58, 14013.
22. Eléctrica V. Sgobba, G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, N. Jux, S. Campidelli, M. Prato, Advanced Materials (Weinheim, Germany) 2006, 18, 2264.
23. S. Campidelli, C. Klumpp, A. Bianco, D. M. Guldi, M. Prato, Journal of Physical Organic Chemistry 2006, 19, 531.
24. Rodríguez-González, C.; Kharissova, O. V. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías 2008, 11, 17, 23.
25. Clara María Rodríguez Gonzalez Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos UANL 2012

26. Imagen obtenida de la página web: [www.abc.es](http://www.abc.es)
27. Ballesteros, M. N. S. (2009) Tecnología de proceso y transformación de materiales, 2<sup>a</sup> ed., Ediciones UPC, pp. 37-38.
28. Pereira, V. M.; Neto, A. H. C. A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B* 2008, 80, 1-8.
29. Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science* 2009, 324, 1530-1534.
30. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 2008, 321, 385-388.
31. Pereira, V. M.; Neto, A. H. C. A tight-binding approach to uniaxial strain in graphene. *Physical Review B* 2008, 80, 1-8.
32. Obtención de nanopartículas de óxido de Silicio y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes, UANL Nov 2009
33. Ismael Flores Vivían; Obtención de Nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y su efecto e las propiedades microestructurales mecánicas y reológicas en materiales cementantes, , UANL Noviembre 2009
34. Imagen obtenida de:  
[http://www.academia.edu/8459852/Di%C3%B3xido\\_de\\_silicio\\_para\\_recubrimientos\\_nanoestructurados](http://www.academia.edu/8459852/Di%C3%B3xido_de_silicio_para_recubrimientos_nanoestructurados)
35. Imagen obtenida de:  
[http://ceramica.wikia.com/wiki/%C3%93xido\\_de\\_titanio\\_%28IV%29](http://ceramica.wikia.com/wiki/%C3%93xido_de_titanio_%28IV%29)
36. Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1517-1523.

37. *Fett T, Munz D. Stress intensity factors and weight functions: (ISSN 1016-2186)*
38. G. Aillaud, Y. Georgetin y H. Tachoire, Marseille, 2600 ans de découvertes scientifiques, II- Vers la création de la faculté des sciences, Publications de l'Université de Provence, Aix-en-Provence, 2002, Tomo II p. 163, ISBN 2-85399-503-8
39. Imagen obtenida de:  
[https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido\\_de\\_zirconio#/media/File:Kristal\\_Istruktur\\_Zirconium\(IV\)-oxid.png](https://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_zirconio#/media/File:Kristal_Istruktur_Zirconium(IV)-oxid.png)
40. J. Jiang, J. Xu, Z. Liu, L. Deng, B. Sun, S. Liu, L. Wang, H. Liu, Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO<sub>2</sub> biomedical Ti-6Al-4 V alloys, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 591–595.
41. Missoum, K., F. Martoia, M. N. Belgacem and J. Bras. 2013, Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. *Ind. Crop. Prod.* 48: 98-105.
42. Fernández L, Fernández R “Celulosa Microcristalina”, Memorias ATCP 32a, Reunión Anual, D.F. México. (1992).
43. *Hindi, S. S. Z.. Microcrystalline cellulose: Its specifications and pharmaceutical processing. Biocrystals Journal. 1 (1): 26-38 (2016)*
44. Yang, H., & Deng, Y. (2008). Preparation and physical properties of superhydrophobic papers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(2), 588-593.
45. H. Ogiwara et al. *Lagmuir*. 28, 4605(2012)
46. D. M. Spori, “Structural influences on self-cleaning surfaces,” ETH Zurich, Zurich, 2010.
47. Agustín Fernández Cañete, 2013, Estudio de la Hidrofobicidad y autolimpieza con nanotratamientos superficiales, Universidad Autónoma de Barcelona.

48. Rompp Lexikon Lacke and Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, "hydrophilicity", "hydrophobicity", páginas 294 y 295.
49. R. Blossey, "Self-cleaning surfaces-virtual realities," Nature Materials, vol. 2, 2003.
50. Norma Mexicana para medición de la Tensión: (NMX-N-047-SCFI-2007)
51. Norma Mexicana para medición de la Compresión: (NMX08SCFI2008)
52. T. Young, An essay on the cohesion of fluids, Londres: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805
53. Missoum, K., F. Martoia, M. N. Belgacem and J. Bras. 2013, Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. Ind. Crop. Prod. 48: 98-105
54. [http://fundacionfedna.org/ingredientes\\_para\\_piensos/cascarilla-de-soja-actualizado-nov-2012](http://fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/cascarilla-de-soja-actualizado-nov-2012)
55. [http://www.fundacionfedna.org/ingredientes\\_para\\_piensos/cascarilla-de-soja](http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/cascarilla-de-soja)
56. Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005) Spectrometric identification of organic compounds, 7. ed., John Wiley and Sons New York, pp. 7275.
57. Viviana S. de Lozano, (2014), Principios y práctica de la Microscopía Electrónica. 1ra. Edición ISBN:978-987-43-4752-7
58. Imagen obtenida de:  
[http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas\\_equipos/ftir.html](http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas_equipos/ftir.html)
59. Imagen obtenida de:  
[microscopiaelectronicaciccinc.blogspot.com/2011/03/fundamentos.html](http://microscopiaelectronicaciccinc.blogspot.com/2011/03/fundamentos.html)

60. Imagen obtenida de:  
<https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm04/Laboratorio/TEM.jpg>
61. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Third Edition by J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer, and J.R. Michael. Plenum Press. 2003.
62. Fengel D., Ludwig M. (1991). Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. Teil 1. Vergleich von verschiedenen Cellulose-fasern und Bakterien-Cellulose. Das Papier 45 (2): 45-51.
63. Mc. Murry J. "Química Orgánica" 5 Edición. Cengage Learning Editores S.A,D.F México 2008. pag. 1224
64. Sun J, Sun X, Zhao H, Sun R, Polym. Degrad. and Stab., 84(2), 333 (2004).
65. J. Coates. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.). John Wiley & Sons Ltd, Chichester; pp. 10815-10837. Coates
66. H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji. Facile Fabrication of Colored Superhydrophobic Coatings by Spraying a Pigment Nanoparticle Suspension. Langmuir, 2012, 28, 4605–4608.
67. J.I. Morán, A. Vera, V.P. Cyras, A. Vázquez. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Cellulose, 2008, 15(1), 149-159.
68. Andrade, S. B. 1998. Efecto de las condiciones de proceso de obtención de celulosa sobre sus propiedades fisicoquímicas, Tesis de Licenciatura, UADY, México.

69.C. Szczerbowski; A.P. Pitarello; A. Zandoná, Jr; L.P. Ramos. Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 114, 95-101.

## Artículo Publicado:

“Hydrophobization of Kraft-type Cellulose and Microfiber Cellulose Obtained from Soybeans Husk in Ultrasonic Field”, en la revista Recent Patents on Nanotechnology, 2019, DOI: 10.2174/1872210513666190327152543 IF=1.475