

**Evaluación de la degradación térmica en fibras de fique modificadas con Nanopartículas de
TiO₂**

Diane Virginia Solano Llain

Juan Camilo Valencia Rivera

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

Hernando Guerrero Amaya

Ph D en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Codirector

German A. Diaz Ramirez

MSc. en Ingeniería de materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

A Dios gracias por sus bendiciones entre ellas mi amada familia, amigos y L. Carlos que con su apoyo constante he podido alcanzar esta meta.

Diane Virginia Solano Llain

Este proyecto va dedicado especialmente a mi amada madre, la cual fue en todo momento mi ejemplo a seguir, le estaré eternamente agradecido por creer en mi, por permitirme crecer como persona, por ser esa grandiosa madre y sobre todo amiga, brindándome siempre su comprensión, cariño y amor.

A mi familia, quienes con sus palabras de aliento, no me dejaron decaer para que siguiera adelante y fuese perseverante y cumpliera con las metas que hasta hoy he logrado obtener.

A mis amigos quienes sin esperar nada a cambio, compartieron sus conocimientos, locuras, alegrías y tristezas, permitiéndome vivir cosas inolvidables.

También a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado apoyándome y haciendo de este un sueño realidad.

Juan Camilo Valencia Rivera

Agradecimientos

Al profesor Hernando Guerrero Amaya, al profesor German A. Diaz Ramírez y a la profesora Luz Marina Ballesteros por habernos dado la oportunidad y confiado en nosotros para realizar este proyecto de investigación, gracias por su paciencia y siempre estar disponibles en cada pasa que dimos en nuestro proyecto.

Al laboratorio CICAT del parque tecnológico Guatiguará por abrimos sus puertas y permitirnos hacer uso sus instalaciones.

Al laboratorio de FOTOCATALISIS, MICROSCOPIAS y al de ESPECTROSCOPIA del parque tecnológico de Guatiguará por su colaboración y servicios prestado en este proyecto de investigación.

Al laboratorio de Calorimetría y termogravimétrica de la escuela de INGENIERIA QUIMICA de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración y servicios prestados en el desarrollo del proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y especial al cuerpo docente de la escuela de Ingeniería Química por brindarnos las bases de nuestro conocimiento y haber hecho de nosotros personas integras con grandes capacidades para contribuir en el desarrollo de soluciones de la sociedad.

A los integrantes del CICAT Wendy Mancipe y Damián Pedraza, de igual manera el integrante del LEAM Nelson Gutiérrez por siempre asesorar nuestras dudas y ayudarnos en el proceso investigativo, gracias.

A los compañeros de fotocatalisis por compartir sus conocimientos y siempre apoyarnos mutuamente como estudiantes de Ingeniería Química.

Contenido

	Pág.
Introducción	18
1. Descripción metodológica	23
1.1 Reactivos y materiales	24
1.2 Confirmación del tamaño de las nanopartículas de TiO_2 y acondicionamiento de las fibras de fique usando solución alcalina de NaOH.....	25
1.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) S.....	25
1.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS).....	25
1.2.3 Método BET de área específica.	26
1.2.4 Comprobación de los grupos funcionales existentes en la fibra de fique (materiales lignocelulósicos)	26
1.2.5 Acondicionamiento de las fibras de fique.....	27
1.2.6 Protocolo de inmovilización de TiO_2 en la fibra de Fique	29
1.2.7 Comprobación de la remoción de la lignina y hemicelulosa de la fibra de fique.....	30
1.3 Evaluación de la degradación térmica del fique con y sin modificación con TiO_2	31
2. Análisis y discusión de resultados	31
2.1 Confirmación del tamaño de las nanopartículas de TiO_2 y acondicionamiento de las fibras de fique usando solución alcalina de NaOH.....	31

2.2 Comprobación de los grupos funcionales existentes en la fibra de fique (materiales lignocelulósicos)	34
2.3 Acondicionamiento de las fibras de fique, haciendo uso de solución alcalina de NaOH y del proceso de modificación de las fibras con TiO_2	35
2.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis por sonda de electrones (EDS)	36
2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	40
3. Conclusiones	45
4. Recomendaciones	46
Referencias Bibliográficas	47
Apéndices.....	52

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Clasificación de los materiales compuestos	21
Figura 2. Diagrama metodología del proceso	24
Figura 3. Protocolo de acondicionamiento de las fibras de fique.	28
Figura 4. Esquema de la preparación de la dispersión de TiO ₂	28
Figura 5. Protocolo implementado en el proceso de Inmovilización de las nanopartículas de TiO ₂ sobre fibras de fique.	29
Figura 6. Microscopia SEM. Dispersión de nanopartículas de óxido de titanio en solución acuosa	32
Figura 7. Distribución de tamaño de las nanopartículas obtenido en DLS.....	33
Figura 8. Espectro ATR-FTIR de las fibras de fique sin tratamiento químico (f), tratadas con solución alcalina (NaOH) (FTA) y modificadas con nanopartículas de TiO ₂ (F-TiO ₂)	36
Figura 9. Microscopia SEM, a) fibras de fique sin tratamiento alcalino, b) fibras de fique con tratamiento alcalino.....	37
Figura 10. Microscopia SEM, c) TiO ₂ (1000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH, d) TiO ₂ (2500 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH.....	38
Figura 11. Microscopia SEM. g) TiO ₂ (5000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH, h) TiO ₂ (10000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH.....	39
Figura 12. Microanálisis (EDS) TiO ₂ inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH.. (a). 1000 ppm; (b). 2500 ppm; (c). 5000 ppm; (d). 10000 ppm	39

Figura 13. Curvas termogravimétricas (TGA) para los diferentes tipos se fibras de fique
evaluadas..... 41

Figura 14. Curvas termogravimétricas (DTGA) para los diferentes Tipos se fibras de fique
evaluadas..... 43

Listas de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Resumen de temperaturas para los diferentes tipos de fibras evaluadas.	43

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Estructura molecular de los principales polímeros de las fibras vegetales.....	52
Apéndice B. Clasificación de las fibras vegetales	56
Apéndice C. Técnicas de caracterización.	57
Apéndice D. Suposiciones método BET de área específica.	59

Índice de Abreviaturas

NPs.....Nanopartículas
FF.....fibras de fique

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN FIBRAS DE FIQUE MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ¹.

AUTORES: DIANE VIRGINIA SOLANO LIAIN
JUAN CAMILO VALENCIA RIVEROS^{**}.

PALABRAS CLAVES: FIQUE, INMOVILIZACIÓN, NANOPARTÍCULAS, CELULOSA, TiO_2

Debido a su abundancia, propiedades mecánicas y sobre todo a su naturaleza biodegradable, las fibras naturales juegan un papel muy importante en el desarrollo de diversas investigaciones y en la elaboración de nuevos materiales; debido a esto, se realiza en este proyecto de grado, el estudio de la degradación térmica en fibras de fique (FF) modificadas con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), con el fin, de analizar los cambios en la descomposición térmica de las FF antes y después del recubrimiento; se desarrollaron una serie de procedimientos que iniciaron con la caracterización de las nanopartículas a utilizar, mediante las técnicas SEM, DLS y BET de área específica, posteriormente, se realizó un tratamiento alcalino a las FF, buscando exponer los grupos hidroxilos presentes en la celulosa; este resultado fue analizado a través de FTIR ; seguido a esto, se procedió a realizar el proceso de inmovilización de las nanopartículas sobre la de la fibra, para esto, se seleccionaron cuatro diferentes concentraciones de TiO_2 , con el objetivo de analizar el efecto que tiene el aumento de NPs adheridas a la superficie de la FF, cuando estas son sometidas a cambios de temperatura. Al final, se evidencio la eliminación del material no celulósico de la fibra, por parte del tratamiento alcalino, por otro lado las NPs presentaron baja estabilidad en la dispersión preparada a concentraciones mayores de los 1000 [ppm], por último, el análisis termogravimétrico de las fibras modificadas, mostro que en efecto hay una variación en la degradación térmica de las fibras cuando estas están recubiertas por las NPs de TiO_2 , además se evidencio que los aumentos de resistencia térmica provocados por la adherencia de las NPs en fibra, son insignificantes a concentraciones por encima de los 2500 [ppm].

¹Trabajo de grado

^{**} Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, PhD. Codirector German Adolfo Díaz Ramírez, M.

Abstract

TITLE: EVALUATION OF THERMAL DEGRADATION IN FIQUE FIBERS MODIFIED WITH TiO₂ NANOPARTICLES*.

AUTHORS: DIANE VIRGINIA SOLANO LLAIN, JUAN CAMILO VALENCIA RIVERA**.

KEY WORDS: FIQUE, IMMOBILIZATION, NANOPARTICLES, CELLULOSE, TiO₂.

DESCRIPTION:

Due to its abundance, mechanical properties and especially its biodegradable nature, natural fibers play a very important role in the development of various investigations and the elaboration of new materials; due to this, is done in this degree project, the study of the thermal degradation in fique fibers (FF) modified with nanoparticles of titanium dioxide (TiO₂), in order to analyze the changes in the thermal decomposition of the FF before and after the coating; a series of procedures were developed that began with the characterization of the nanoparticles to be used, by means of the techniques SEM, DLS and BET of specific area, afterwards, an alkaline treatment was made to the FF, seeking to expose the hydroxyl groups present in the cellulose; this result was analyzed through FTIR; after this, the process of immobilization of the nanoparticles was carried out on the fiber, for this, four different concentrations of TiO₂ were selected, with the objective of analyzing the effect of the increase of NPs adhered to the surface of the FF, when these are submitted to temperature changes. In the end, the elimination of the non-cellulosic material of the fiber was evidenced by the alkaline treatment, on the other hand the NPs showed low stability in the prepared dispersion at concentrations higher than 1000 [ppm], finally, the thermogravimetric analysis of The modified fibers showed that there is a variation in the thermal degradation of the fibers when they are covered by the TiO₂ NPs, besides it was evidenced that the thermal resistance increases caused by the adhesion of the NPs in fiber, are insignificant to concentrations above 2500 [ppm].

* Work degree

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Hernando Guerrero Amaya, PhD. Codirector German Adolfo Díaz Ramírez, M.

Introducción

En los últimos años ha existido un auge por el uso de materiales de bajo impacto ambiental, como respuesta a los cambios que se han presentado en las condiciones climáticas y medio ambientales a nivel mundial, lo anterior ha provocado un aumento en las investigaciones en cuanto el uso de materiales renovables en diferentes procesos de la industria, más específicamente en la búsqueda de fibras naturales en reemplazo de fibras sintéticas para diversas aplicaciones ingenieriles. Una línea de investigación de creciente desarrollo, ha sido el uso de las fibras naturales como refuerzo de materiales compuestos de matriz polimérica (Van Voorn, Smit, Sink, & De Klerk, 2001) (Nabi Saheb & Jog, 1999) (Bledzki & Gassan, 1999), la producción de accesorios de baja y media exigencia, por ejemplo en componentes para automóviles, (Martin, Mouret, Davies, & Baley, 2013) (Leao, Rowell, & Tavaré, 1997) y elementos estructurales para construcciones con características de aislamiento del sonido entre otros (Tapia, Paredes, Simbaña, & Bermúdez, 2006).

Las fibras naturales son filamentos, en forma de hebras o pelos, cuyo origen está en la naturaleza, y que pueden procesarse para dar lugar a hilos o cuerdas; por otra parte, las fibras que no provienen de la naturaleza se denominan “fibras químicas”, ya sean artificiales o sintéticas (FAO, 2009). Las fibras vegetales hacen parte de las fibras naturales y están compuestas por tres polímeros estructurales: celulosa, hemicelulosa y lignina.

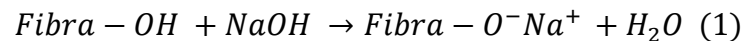
La celulosa es el principal componente de las fibras naturales, conformando hasta un 80% su estructura; es un polímero de D-glucosa unido por enlaces glucosídicos o de tipo éter entre el carbono 1 y 4 (β -1,4) que se estructuran en largas cadenas lineales (microfibrillas) unidas por

fuerzas de Van der Waals [1]. La celulosa además puede presentarse en cuatro macroestructuras cristalinas denominadas celulosa I, II, III, y IV, que difieren en su capacidad inherente de cristalizarse; la celulosa I es la que normalmente se encuentra en la pared celular y la clase II, es la más estable termodinámicamente siendo el resultado de la mercerización en solución de hidróxido de sodio [7] [11, 18, 20]. La hemicelulosa por su parte, compone aproximadamente un 10% de la estructura de la fibra, está es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas [2]; la hemicelulosa es insoluble en agua, pero soluble en medio alcalino [6]; Por último se encuentra la lignina, la cual compone entre el 5 y el 25% de la estructura de la fibra, este es un polímero ramificado, amorfo y heterogéneo constituido por unidades de fenilpropano (p-coumaril, coniferil y alcohol sinapílico), su función en el ámbito estructural es la de mantener unidos la celulosa y las hemicelulosas entre sí [3], estas a su vez presentan la mayor parte de los grupos metoxilo contenidos en los materiales lignocelulósicos [5] (Maya & Sabu, 2008) (Faruka, Bledzka, Fink, & Sain, 2012) (Arséne, Bilba, Savastano Junior, & Ghavami, 2013) (Hepworth & Bruce, 2000). En el anexo A se pueden observar las estructuras características de estos polímeros.

El uso de fibras naturales tiene importantes ventajas desde el punto de vista ambiental, puesto que son amigables en su proceso y producción; de igual forma tienen mayor elasticidad, menor abrasión durante la producción, presentan buena absorción de las vibraciones y por ende del sonido, puede resultar hasta tres veces más económico que trabajar con fibras de vidrio, y al momento de ser incineradas producen menores cantidades de CO₂ y otros gases tóxicos

Sin embargo, las fibras naturales también presentan desventajas que han impedido una mayor aplicación como material de refuerzo en materiales compuestos, tal es el caso de su baja resistencia a elevadas temperaturas y su afinidad con el agua, lo cual repercute en una baja adherencia fibra-

matriz con polímeros termoplásticos e hidrofóbicos tales como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) (Harish, Peter Michael, Bensely, Mohan LAI, & Rajadurai, 2009) (Sydenstricker, Mochnaz, & Amico, 2003) (Gao, Xie, Ou, & Wang, 2012). Con el fin de superar estos desafíos se han propuesto modificaciones o tratamientos superficiales en las fibras, uno de los tratamientos químicos más usados es la modificación de la superficie de la fibra haciendo uso de soluciones alcalinas con NaOH, este tratamiento busca remover estructuras no celulósicas presentes en las fibras, tales como la lignina y hemicelulosa; de igual manera, este tratamiento se utiliza con el fin de dividir la fibra en elementos más finos, exponer los grupos hidroxilos presentes en la celulosa y generar mayor uniformidad en estas (Ray & Sarkar, 2001) (Xue, Lope, Tabil, & Satyanaraya, 2007). La ecuación 1 muestra la reacción que toma lugar durante el tratamiento superficial con hidróxido de sodio.



Adicionalmente, el tratamiento con NaOH mejora algunas propiedades de las fibras, tales como resistencia a la tracción y dureza entre otras, lo que aumenta sus posibilidades para el reforzamiento de materiales compuestos.

Los compuestos por su parte, son materiales integrados por una mezcla o combinación de dos o más micro o macro constituyentes que difieren en forma y composición química, esencialmente insolubles entre sí, estos están conformados por una fase de refuerzo ya sea fibra o partícula, soportado por otra fase que actúa como aglutinante conocida como matriz; al utilizar fibras vegetales como una de las fases del compuesto este puede tomar el nombre de biocompuestos (Tino Ramos, 2017). Este tipo de materiales han ofrecido eficientes soluciones en cuanto a costo, peso y resistencia mecánica, permitiendo desarrollos en diferentes áreas de aplicación como lo es

el reforzamiento de estructuras [16]. La figura 1, muestra un esquema de clasificación de los materiales compuestos según la geometría del refuerzo.

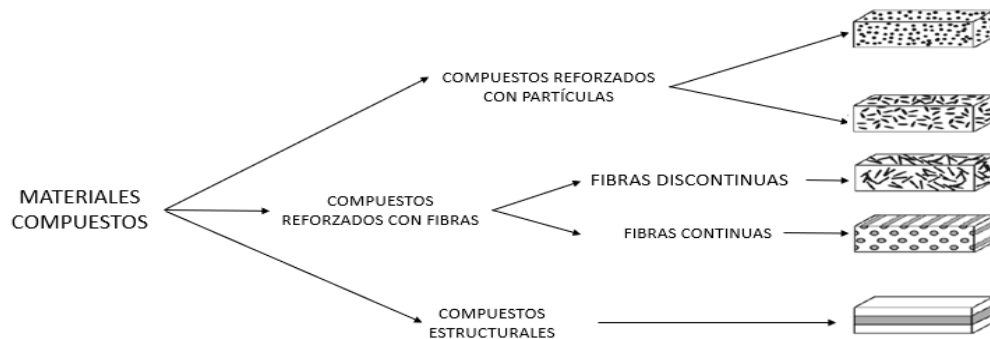


Figura 1. Clasificación de los materiales compuestos

Nota. Tomado de: Salán Ballesteros, M. Nuria. (2005) Tecnología de proceso y transformación de materiales. Barcelona: Edicions UPC

Con el fin de implementar este tipo de compuestos en el ámbito colombiano, se ha propuesto usar el fique como la fase reforzante para la elaboración de materiales compuestos, dado que Colombia tiene una producción aproximada de 30.000 toneladas/año lo cual lo convierte en el país con mayor producción en Suramérica, siendo Santander, Nariño, Cauca y Antioquia los departamentos con mayor producción. Entre los usos del fique se encuentra la fabricación de alpargatas o costales, contribuyendo a la riqueza artesanal de las regiones, y a nivel industrial en productos para el empaque y embalaje de productos agrícolas, como el café tipo exportación.

Las fibras de fique presentan varias particularidades, como su variabilidad de diámetros en muestras del mismo lote y a lo largo de la fibra, su resistencia térmica, la cual es aproximadamente 220°C antes de comenzar la degradación, y sus propiedades mecánicas entre las cuales se destaca

su dureza, alto módulo de elasticidad y resistencia a la tracción (Delvasto, Toro, Perdomo, & Meña de Gutiérrez, 2010) (Gañan & Mondragon, 2002).

Estas fibras presentan limitaciones de tipo térmico cuando se quieren usar como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica, y sobretodo termoplástica, ya las temperaturas a las que se moldean estos materiales y las de degradación de las fibras son similares, lo que limita las posibilidades de este tipo de matrices; Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo, además de realizar el tratamiento alcalino con NaOH, se propuso un tratamiento consistente en un recubrimiento con nanopartículas de TiO₂, dicho tratamiento consiste en llevar a cabo ciclos de inmersión de las fibras en suspensiones coloidales de NPs de dióxido de titanio en agua (Ortiz, Ovalle, Blanco, & Combariza, 2013). Se seleccionó el titanio debido a que no es toxico, es químicamente estable, resistente a la corrosión y reutilizable, en su forma más estable como oxido se puede presentar en tres formas cristalinas diferentes las cuales son: Brookita, Rutilo y Anatasa, siendo esta ultima la forma usada en este proyecto, debido a que es las más estable en dispersiones coloidales.

En este trabajo de grado se evaluó la degradación térmica de las fibras modificadas con las nanopartículas de TiO₂ por medio de análisis termogravimétrico, el cual sirve para identificar y medir los cambios físicos y químicos que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura (Conesa Ferrer, 2000); mediante esta técnica, se analizaron las pérdidas de masa ocasionadas por la desintegración de los polímeros principales de la fibra (lignina, hemicelulosa y celulosa), basados en estudios recientes que han determinado ciertos rangos de descomposición térmica para estos polímeros, en los cuales la lignina presenta un rango que va desde los 280 hasta los 500 [°C], la celulosa desde los 240 a 350 [°C] y la hemicelulosa entre los 200 y 260 [°C] (Mohan, Pitman, & Steele, 2006). Al realizar el analisis de los resultados se

observó que el aumento en la concentración de NPs de TiO_2 sobre la superficie de la fibra, causa un aumento en la temperatura de descomposición de la misma, sin embargo a concentraciones mayores o iguales a los 2500 [ppm] los cambios relacionados a este aumento son insignificantes

Con este estudio se espera contribuir en la búsqueda de nuevas propiedades de las fibras de fique y mejora de las existentes, con el fin de promover su uso como agente reforzante de materiales compuestos, principalmente de matriz polimérica, y de esta manera brindar alternativas económicas viables para los miembros de la cadena productiva del fique en la región, mediante el potencial del valor agregado que se pueda generar a sus productos.

1. Descripción metodológica

La metodología con la cual se desarrolló este proyecto consta de dos etapas, en la primera etapa se tiene como objetivo la modificación de las fibras de fique con nanopartículas de TiO_2 , para esto se realizaron una serie de actividades que abarcan desde la confirmación del tamaño de las nanopartículas hasta la caracterización de las fibras de fique. En la segunda etapa se realizan pruebas termogravimétricas sobre las fibras modificadas en la primera etapa. A continuación, se presenta en la Figura 2 el diagrama de la metodología implementada, seguido se detallan los reactivos y materiales.

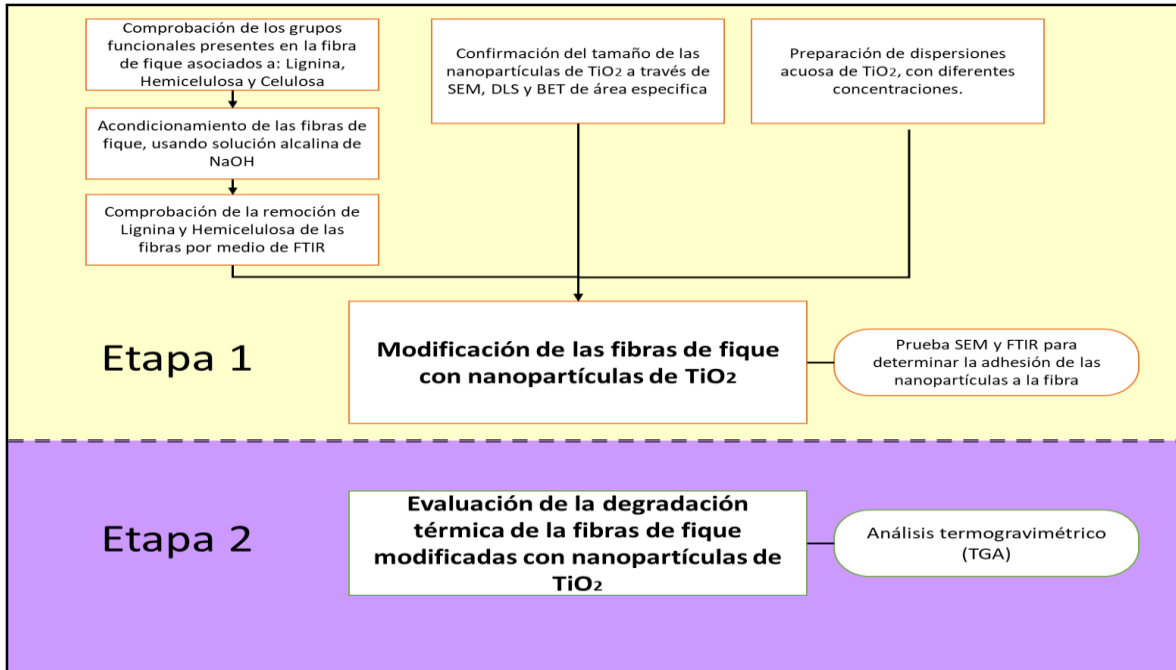


Figura 2. Diagrama metodología del proceso

1.1 Reactivos y materiales

Los reactivos de grado analítico utilizados en el proyecto son: dióxido de titanio (TiO₂), 99,9 % fase anatasa y tamaño de nanopartícula de 18 [nm] fue comprado a Us Research Nanomaterials, Inc (Houston TX, USA), hidróxido de sodio (NaOH), fibra de fique adquirida a la empresa Coohilados del Fonce (San Gil- Santander). Las dispersiones de dióxido de titanio se prepararon en medio acuoso, utilizando agua ultrapura Milli-Q®.

1.2 Confirmación del tamaño de las nanopartículas de TiO_2 y acondicionamiento de las fibras de fique usando solución alcalina de NaOH.

Con el fin de encontrar el tamaño promedio en dispersión acuosa del dióxido de titanio, se llevó a cabo la ejecución de técnicas de caracterización microscópicas y espectroscópicas, siendo estas la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y la Dispersión Dinámica de Luz (DLS) respectivamente. Con la finalidad de corroborar el tamaño suministrado por el fabricante, se hizo uso de la técnica fisicoquímica Adsorción y desorción de nitrógeno (Método BET de área específica). A continuación, se detalla la metodología en el desarrollo de estas técnicas:

1.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) Se preparó una dispersión acuosa de TiO_2 a 25 ppm en un baño ultrasónico Elmasonic E 30H durante 5 minutos, una vez terminado este proceso se extrajo una gota de la dispersión que se colocó en un porta cinta de carbono y se llevó al horno a 60 °C por 12 horas, terminado este periodo de tiempo se adquirieron micrografías del tamaño promedio de las nanopartículas de TiO_2 en un microscopio Quanta Feg 650, con Genesis Imaging/Mappin versión 6,37 ubicado en el edificio de Investigaciones, laboratorio de microscopia (UIS-Sede UIS Guatiguará).

1.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS) La determinación del radio hidrodinámico promedio de las nanopartículas de dióxido de titanio se realizó en un espectrofotómetro Nano-Zs90, equipado con un láser de 632 [nm] de longitud de onda incidente ubicado en el edificio de Investigaciones, laboratorio de Espectroscopia (LE), la dispersión acuosa llevada al análisis se preparó a 10 ppm en un homogeneizador ultrasónico Cole-Parmer de 750 [vatios] con una amplitud del 50 %, pulso

1:1 y temperatura de 30 [°C] que se controló con baño de hielo. Dicha dispersión se llevó posteriormente a un proceso de centrifugado a 17000 *rpm* (centrifuga Thermo Scientific™ MediLite™), de donde finalmente se extrajo con la ayuda de una pipeta de volumen ajustable de un solo canal BrandTech, la muestra a analizar de la parte superior del líquido sobrenadante. El homogeneizador ultrasónico y la Centrifuga se encuentran ubicados de en laboratorio CICAT del edificio de Investigaciones (UIS-Sede UIS Guatiguará).

1.2.3 Método BET de área específica. Para determinar el tamaño medio de las nanopartículas de TiO₂ en seco (polvo), se hace uso de la técnica fisicoquímica Adsorción y desorción de nitrógeno, realizada en el equipo 3-FLEX Physisorption de marca Micromeritics, ubicado en el laboratorio CICAT del edificio de Investigaciones (UIS-Sede UIS Guatiguará). La muestra de TiO₂ se sometió a un proceso de desgasificación durante aproximadamente 12 horas a 393 K esto con el fin de eliminar las impurezas del proceso de fabricación y almacenamiento, una vez desgasificada la muestra se analiza en el equipo 3-FLEX Physisorption. Teniendo el área específica y sabiendo que la densidad de masa del dióxido de titanio es 3,5 *g/cm³* se realizan las suposiciones detalladas en el Anexo D.

Una vez terminado el proceso de caracterización de las nanopartículas de TiO₂ Se procede a desarrollar el acondicionamiento de las fibras de fique para modificarlas con nanopartículas de TiO₂. A continuación, se detalla el desarrollo de la última fase de la primera etapa de la metodología propuesta:

1.2.4 Comprobación de los grupos funcionales existentes en la fibra de fique (materiales lignocelulósicos) La caracterización de la fibra a través del espectro FTIR se realizó mediante el

uso de un espectroscopio NICOLET iS50 FT-IR, con un sistema ATR (reflectancia total atenuada), ubicado en laboratorio CICAT del edificio de investigaciones (UIS-Sede UIS Guatiguará), Esta técnica se llevó a cabo en la región de absorción comprendida entre 800 y 4000 cm^{-1} . La caracterización de las fibras de fique sin tratamiento químico se realizó con el fin de comprobar la existencia y ubicación de los grupos funcionales de los tres polímeros principales presentes en los materiales lignocelulósicos (fique), y ser punto de partida para la evaluación de procesos que se presentan más adelante.

1.2.5 Acondicionamiento de las fibras de fique, haciendo uso de solución alcalina de NaOH

Para lograr una mayor exposición de los grupos hidroxilos de la celulosa, y así lograr una mejor interacción entre la fibra y el dióxido de titanio, se realizó un proceso de mercerización con NaOH al 5% *p/v*, donde se removió la lignina y la hemicelulosa de la fibra de fique, ya que estos dos polímeros estructurales de los materiales lignocelulósicos envuelven la celulosa. El protocolo seguido en este proceso se describe en la figura 3, donde inicialmente se sumergen las fibras en un baño ultrasónico Elmasonic E 30H durante media hora en agua desionizada, con el fin de retirar cualquier suciedad presente en las fibras, a continuación, se retiran del baño y se secan a temperatura ambiente durante 12 horas. Seguido a esto se prepara una solución al 5 % *p/v* de NaOH y se sumergen las fibras durante 4 horas a temperatura ambiente, pasadas las 4 horas se retiran y se lavan con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de NaOH, finalmente se llevan las fibras a un horno con corriente de aire de convección natural a una temperatura de 60 °C por 24 horas (Mahapatra, 2007) (Muñoz Velez, Hidalgo Salazar, & Mina Hernandez, Fibras de fique una alternativa para el reforzamiento de plástico. Influencia de la modificación superficial,

2014). todos los equipos utilizados en este proceso se encuentran ubicados en el laboratorio CICAT (UIS-Sede UIS Guatiguará).

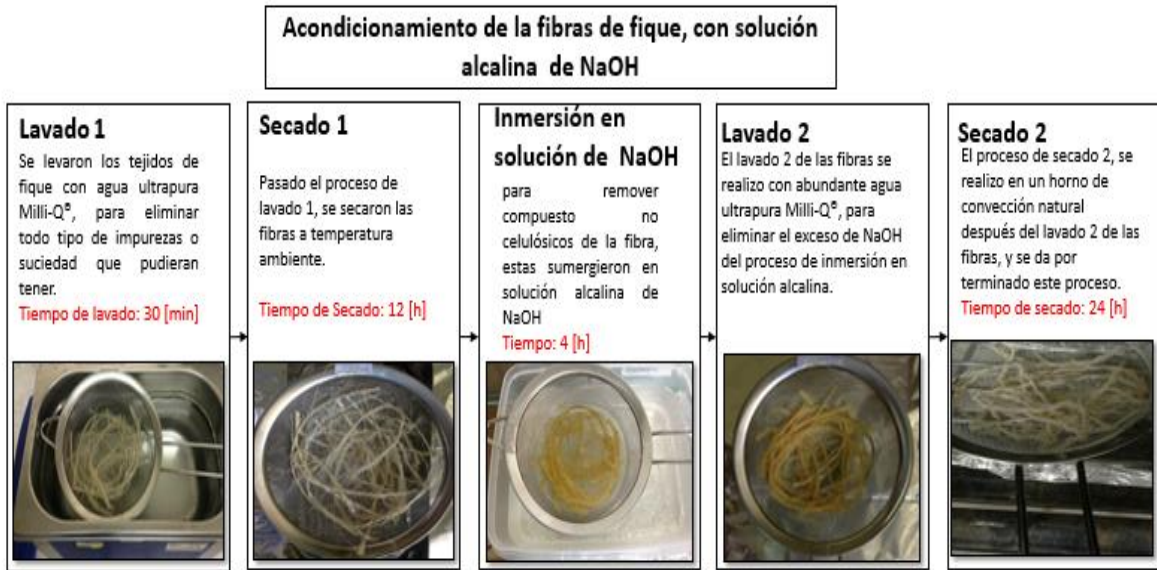


Figura 3. Protocolo de acondicionamiento de las fibras de fique.

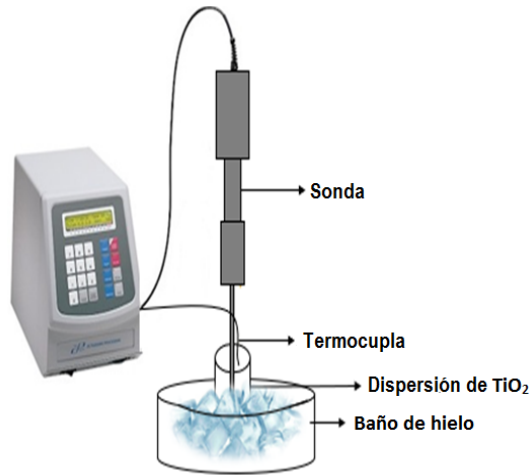


Figura 4. Esquema de la preparación de la dispersión de TiO_2

1.2.6 Protocolo de inmovilización de TiO₂ en la fibra de Fique Una vez acondicionadas las fibras, se procede a realizar su modificación con nanopartículas de TiO₂. En la figura 4, se muestra el esquema de la preparación de las dispersiones para este proceso, esta se realizó con un homogeneizador ultrasónico que se encuentra ubicado en el laboratorio del CICAT, (UIS sede UIS Guatiguara), al cual se le controló la temperatura con baño de hielo, esto debido a que la dispersión se calienta por la energía que entrega la sonda. En la figura 5, se detalla el protocolo seguido en el proceso de modificación de la fibra con TiO₂ el cual se tomó de los estudios realizados por Ruiz y Garzón (Ruiz & Garzón, 2017), este se realizó 5 veces de manera cíclica para las concentraciones de TiO₂ con 1000, 2500, 5000 y 10000 ppm, esto con el fin de garantizar el recubrimiento de la fibra con TiO₂.



Figura 5. Protocolo implementado en el proceso de Inmovilización de las nanopartículas de TiO₂ sobre fibras de fique.

Inmersión: Se realizó durante 10 minutos con agitación constante de **400 rpm**, con la ayuda de un agitador magnético AREC Heating magnetic stirrers, con el fin de mantener una dispersión homogénea durante el proceso y evitar la sedimentación de las nanopartículas debido a que estas dispersiones son inestables en solución acuosa, ya que el TiO₂ no es afín al agua.

Enjuague Ultrasónico: pasados **10 min** del proceso de inmersión, las fibras se sumergen en un baño ultrasónico Elmasonic E 30H con agua desionizada durante 15 minutos, para retirar el TiO₂, que no quedó inmovilizado en la fibra.

Secado: Se realizó en un horno con flujo de convección natural (Precisión, Thermo Scientific), durante un periodo de 16 horas a temperatura constante de 60°C, con esta temperatura utilizada además del secado se busca no maltratar las fibras basado en los estudios recientes de Ruiz y Garzón (Ruiz & Garzón, 2017).

Curado: con el fin de realizar una fijación más estable entre la fibra de fique y el TiO₂, Inmediatamente pasado el proceso de secado de las fibras se realizó un choque térmico a una temperatura de **120 °C** durante **10 [min.]**, con el curado se da por terminado el proceso de inmovilización buscando que sea homogénea la distribución de las nanopartículas en la fibra de fique.

1.2.7 Comprobación de la remoción de la lignina y hemicelulosa de la fibra de fique. Las fibras de fique modificadas con dióxido de titanio y tratadas con NaOH se caracterizaron para evaluar las variaciones sufridas durante estos procesos, para el análisis de las muestras, se utilizó la espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) (técnica y equipo descritos en 1.2.4), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).

Los equipos utilizados para el SEM y EDS, se encuentran en el edificio de investigaciones y laboratorio de microscopia (UIS-Sede UIS Guatiguará).

1.3 Evaluación de la degradación térmica del fique con y sin modificación con TiO₂

Los termogramas de las fibras de fique fueron realizados en un analizador termogravimétrico TGA5500 de TA Instruments, se usaron crisoles de platino de 100 μL para contener la muestra cuya masa estuvo en el orden de los 13 *mg*. Para todas las pruebas se usó una atmósfera no oxidante con nitrógeno a un caudal de 40 *ml/min* y 20 *ml/min* de argón como gas de purga. El rango de temperaturas estudiado fue de 25 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ *min*

2. Análisis y discusión de resultados

A continuación, y teniendo en cuenta la metodología desarrollada anteriormente se muestran los análisis de resultado, para cada uno de los procesos realizados.

2.1 Confirmación del tamaño de las nanopartículas de tio₂ y acondicionamiento de las fibras de fique usando solución alcalina de NaOH

Al analizar las micrografías obtenidas por SEM, se observó que las nanopartículas de dióxido de titanio tienden a formar aglomerados en la dispersión acuosa, esta característica es muy propia de

las partículas nanométricas, ya que al presentar una elevada proporción área/volumen, se incrementan las fuerzas de atracción entre ellas, agrupándose y de esta forma sedimentándose la figura 6, muestran los tamaños encontrados en la dispersión acuosa de dióxido de titanio, las cuales se encuentran en tamaños promedio entre los 30 a 60 [nm], corroborando así el enfoque nano que se le atribuyó a esta tesis de grado.

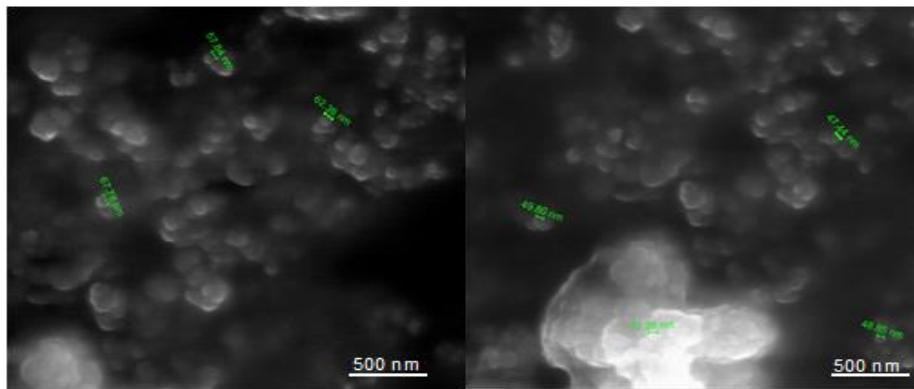


Figura 6. Microscopia SEM. Dispersión de nanopartículas de óxido de titanio en solución acuosa

Seguido al SEM, se muestran los resultados obtenidos en la Dispersión de luz dinámica (DLS), figura 7, donde se aprecia que un 30% del volumen analizado tiene un tamaño de 45 nm, de igual manera se observa un tamaño aproximado de 265 nm en un porcentaje de volumen de 5%, lo cual evidencia que en el mayor porcentaje de la muestra analizada se encuentran tamaños nanométricos. Se considera que el 5% del volumen con tamaño de 265 nm, es el resultado de la aglomeración del TiO₂ debido al comportamiento de las nanopartículas de TiO₂ en medios acuosos que se describió en el párrafo anterior.

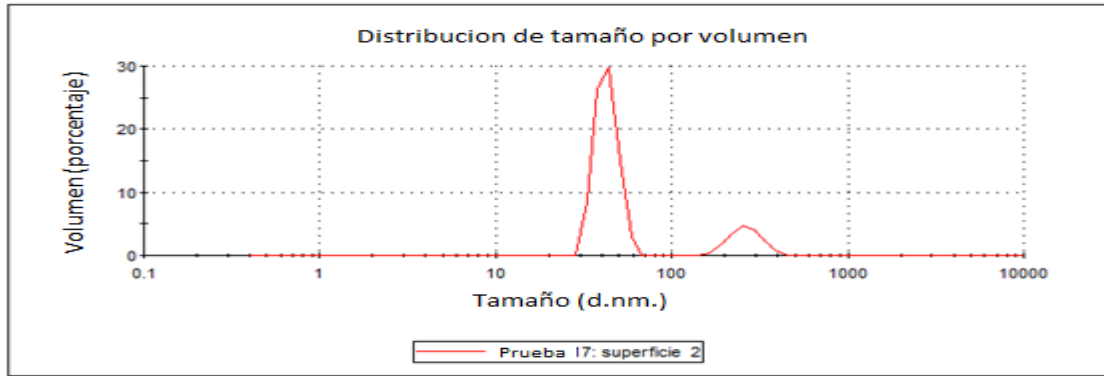


Figura 7. Distribución de tamaño de las nanopartículas obtenido en DLS

Los valores de distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidos por DLS son mayores a los obtenidos por SEM, esto es debido a que esta técnica, realiza la medición en forma hidratada, no seca como se realiza con SEM.

Culminando con el proceso de confirmación del tamaño de las nanopartículas de TiO_2 , se discute el resultado logrado del diámetro medio de estas, usando el método BET de área específica. El valor obtenido de área específica fue de $82.3 [m^2/g]$, aplicando la operación matemática (ecuación 3, anexo D) y las suposiciones descrita en el inciso 1.2.3, se obtuvo un valor aproximado de diámetro medio de partícula de $20,32 [nm]$, siendo esta la caracterización de diámetro de las nanopartículas que arroja el resultado más cercano al suministrado por el fabricante. Una vez terminado el proceso de caracterización de las nanopartículas de TiO_2 , se sigue con el análisis de resultados de:

2.2 Comprobación de los grupos funcionales existentes en la fibra de fique (materiales lignocelulósicos)

Al realizar el análisis mediante la técnica ATR-FTIR de la fibra de Fique sin tratamiento (F) en el rango de 4000 hasta 800 cm^{-1} figura 8 se aprecia las bandas características de un material lignocelulósico (Lignina, Hemicelulosa y Celulosa), las bandas típicas asociadas a la celulosa se observan alrededor de 3338, 1108, 1023 y 895 cm^{-1} las cuales corresponden al estiramiento por vibración del grupo hidroxilo -OH, estiramiento asimétrico del anillo de glucosa, estiramiento C-O y C-O-C del enlace β -glucosídico entre glucosas respectivamente (Merlini, Soldi, & Barra, 2011) (Muñoz Velez, Hidalgo Salazar, & Mina Hernandez, Fique Fiber an Alternative for Reinforced Plastics. Influence of Surface Modification, 2014). Las bandas representativas de absorción de la hemicelulosa se encontraron aproximadamente en 1732 y 1242 cm^{-1} estas están relacionadas a los estiramientos vibratorios de los grupos C=O (Xilanos) y estiramientos C-O de los grupos acetilos respectivamente; además se observa que las bandas relacionadas al estiramiento del grupo metilo y metileno y deformaciones simétricas de C-H asociados a la lignina se ubican alrededor de 2926, 2855 y 1373 cm^{-1} . La comprobación de la ubicación de los grupos funcionales de la fibra de fique teniendo como prueba correlativa lo expuesto en las diferentes literaturas referenciadas, da paso al proceso de análisis de resultado del proceso de:

2.3 Acondicionamiento de las fibras de fique, haciendo uso de solución alcalina de NaOH y del proceso de modificación de las fibras con TiO_2

Al comparar los espectros de la fibra de fique sin tratamiento (F) y la fibra con tratamiento alcalino (FTA) en el rango de 4000 hasta 800 cm^{-1} de la figura 8, se puede apreciar que las bandas de 3338, 1108, 1023 y 895 cm^{-1} asociadas a la celulosa se mantienen constantes debido a que la celulosa es insoluble en soluciones alcalinas. No obstante, se puede apreciar una desaparición casi total de las bandas 2926, 2855 y 1373 cm^{-1} asociadas a la lignina y 1732 y 1242 cm^{-1} relacionadas a la hemicelulosa, por lo cual se considera que se logró la remoción de estos dos polímeros naturales, por lo menos a nivel de la superficie de la fibra con el tratamiento alcalino; resultados similares han sido publicados en diferentes estudio de tratamientos de alcalinización en fibras naturales (Muñoz Velez, Hidalgo Salazar, & Mina Hernandez, Fique Fiber an Alternative for Reinforced Plastics. Influence of Surface Modification, 2014).

En la figura 8, también se aprecia el espectro de la fibra de fique modificada con nanopartículas de TiO_2 (**F-TiO₂**), en la cual se aprecia que todas las bandas del espectro F-TiO₂ atenúan su intensidad con relación a **FTA** y **F**. La exposición del dióxido de titanio sobre la superficie de la fibra ocasiona una disminución en la intensidad de las vibraciones presentes en el espectro (Muñoz Velez, Hidalgo Salazar, & Mina Hernandez, Fique Fiber an Alternative for Reinforced Plastics. Influence of Surface Modification, 2014); debido a que el número de onda del TiO_2 se encuentra por debajo de los $800 [\text{cm}^{-1}]$, no es posible apreciar los espectros relacionados al TiO_2 de manera directa en esta prueba, pero si queda claro los efectos que trae consigo el tratamiento con TiO_2 sobre las fibras.

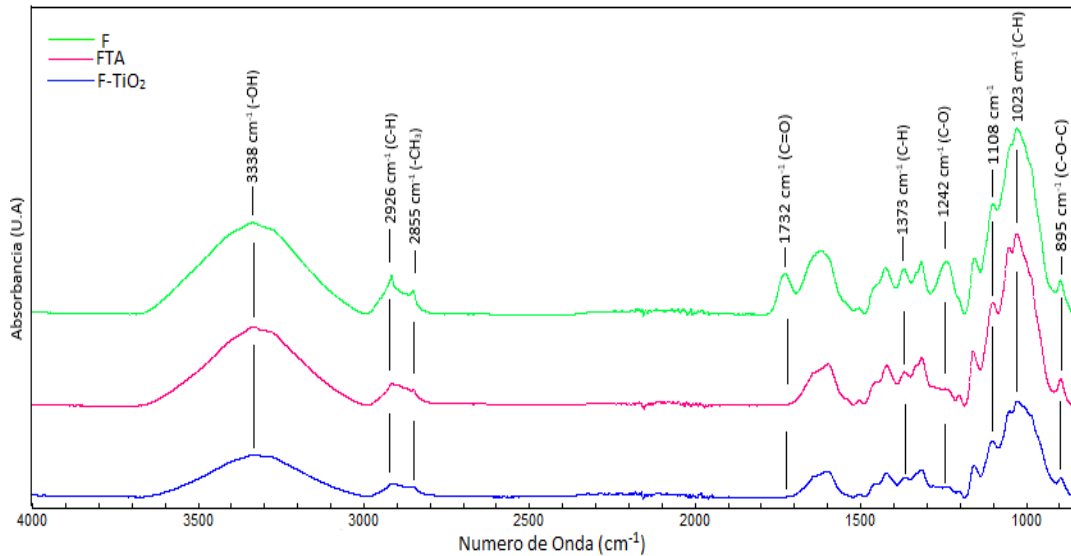


Figura 8. Espectro ATR-FTIR de las fibras de fique sin tratamiento químico (f), tratadas con solución alcalina (NaOH) (FTA) y modificadas con nanopartículas de TiO_2 (F- TiO_2)

El tratamiento realizado a las fibras con solución alcalina y la modificación con TiO_2 de estas, también se analizó mediante las siguientes técnicas:

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis por sonda de electrones (EDS) Las fibras de fique modificadas con NaOH e inmovilizadas con las nanopartículas de TiO_2 , fueron observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por sonda de electrones (EDS), con el fin de observar la morfología de las superficies de las fibras y verificar la presencia de TiO_2 sobre estas.

En la figura 9, micrografía (a), se observa la morfología y topografía de la fibra de fique sin tratamiento alcalino, tomada con una magnificación de 200X, en esta se observa que las fibras de fique están compuestas por fibras más pequeñas denominadas microfibras, en las cuales se encuentra enlazados los tres polímeros principales que la conforman (lignina, hemicelulosa y celulosa).

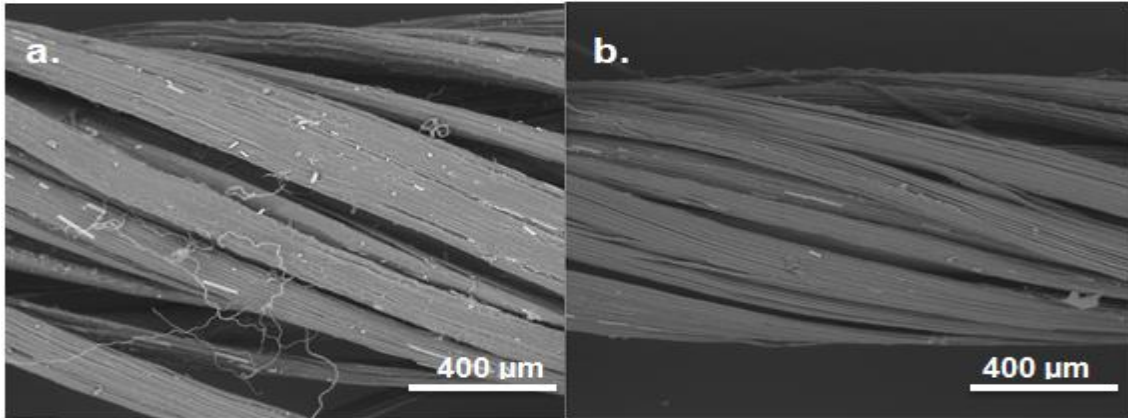


Figura 9. Microscopia SEM, a) fibras de fique sin tratamiento alcalino, b) fibras de fique con tratamiento alcalino.

Por otro lado, en esta misma figura, micrografía d, se puede observar el cambio morfológico de la fibra provocado por el tratamiento alcalino efectuado, donde se evidencia la eliminación de impurezas en la superficie de la esta, además la desintegración de la hemicelulosa y lignina expone claramente la epidermis rica en celulosa de las paredes primarias de las fibras y a su vez se observan fibras de menor diámetro y la creación de espacios interfibras, exponiendo de esta manera una superficie de forma acerrada.

En las figuras 10 y 11, se muestran las micrografías SEM de las fibras modificadas con TiO_2 , las cuales muestran pequeñas nanopartículas adheridas en la superficie de las fibras de fique tratadas con NaOH , se observa que las fibras que se sometieron a concentraciones de 5000 y 10000 ppm (figura 11) presentaron mayor aglomeración de las nanopartículas en la totalidad de la superficie de la fibra, en cambio, las fibras que se sumergieron en un concentración de 1000 ppm (figura 10, Micrografía c), presentaron baja aglomeración de las nanopartículas, sin embargo, la distribución de estas en la superficie de las fibras fue bastante dispersa, es decir no hubo un buen recubrimiento de la fibra, dejando zonas totalmente descubiertas, en cuanto a las fibras que se sometieron a una concentración de 2500 ppm (figura 10, Micrografía d) presentaron una buena

distribución y homogeneidad en la totalidad de la superficie de la fibra, en comparación a las concentraciones anteriores.

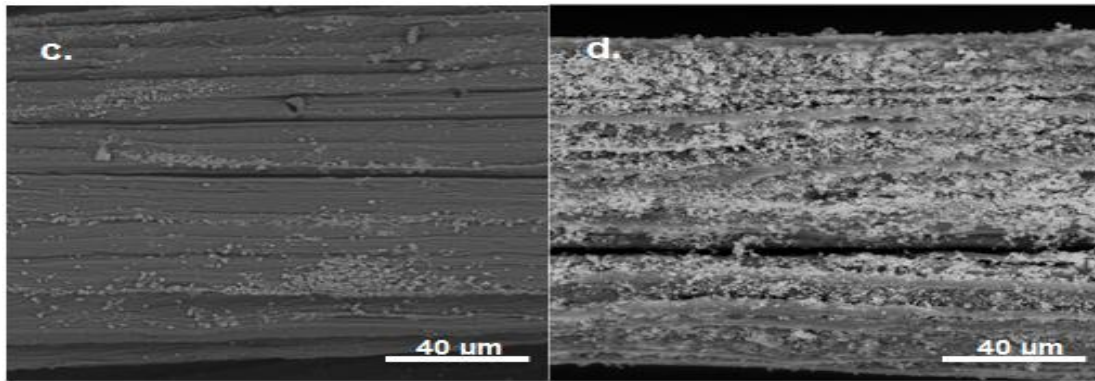


Figura 10. Microscopia SEM, c) TiO₂ (1000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH, d) TiO₂ (2500 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH

En definitiva, una alta concentración de dióxido de titanio en la dispersión, promueve una mayor aglomeración de las nanopartículas en la superficie de las fibras, generando saturación y desigualdad en las capas de TiO₂ adherido en la superficial de esta, Por otro lado, una baja concentración en la dispersión genera poca polidispersión y por ende, baja aglomeración de las nanopartículas en dicha área, en cuanto a la distribución de estas en la superficie de la fibra no es adecuada, ya que las nanopartículas se encuentran muy dispersas en la superficie de la fibra, dejando zonas totalmente descubiertas.

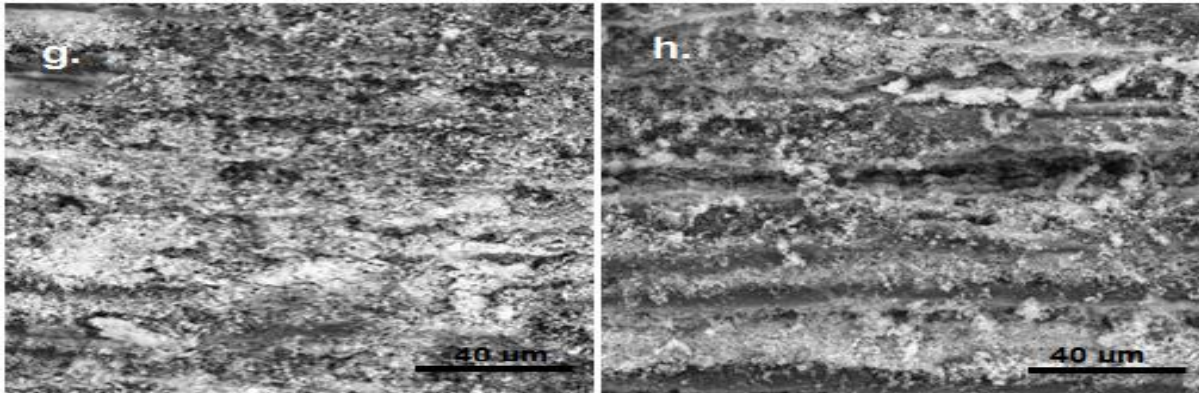


Figura 11. Microscopia SEM. g) TiO₂ (5000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH, h) TiO₂ (10000 ppm) inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH.

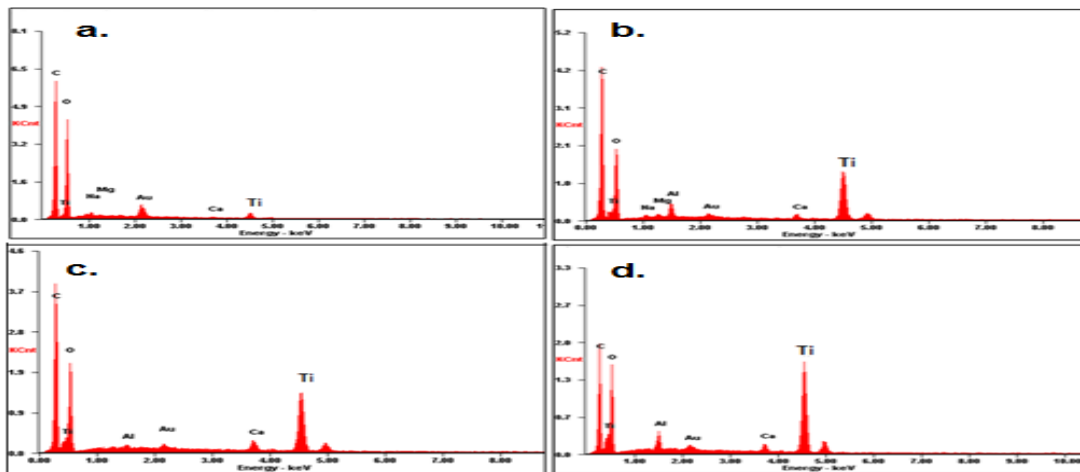


Figura 12. Microanálisis (EDS) TiO₂ inmovilizado en fibra de fique tratada con NaOH (a). 1000 ppm; (b). 2500 ppm; (c). 5000 ppm; (d). 10000 ppm

Para asegurar que las nanopartículas que se observaron en las Micrografías SEM, correspondían al dióxido de titanio, se optó por realizar una microscopia por sonda de electrones (EDS) figura 12, este arrojó un análisis elemental general del área, donde se observan los picos de energía correspondientes al titanio, oxígeno y carbono detectados en las fibras de fique. Se evidencia entonces que las nanopartículas en la superficie de las fibras corresponden al dióxido de titanio, el cual se encuentra depositado en la totalidad de esta.

Como se pudo evidenciar en las Micrografías SEM, un aumento en la concentración de nanopartículas de TiO_2 en la dispersión, genera una mayor inmovilización de estas sobre las fibras, lo cual se pudo asegurar con la microscopia EDS, donde se puede apreciar que las fibras sometidas a mayores concentraciones de nanopartículas presentaron un incremento en el pico relacionado al titanio.

Por último, se observaron otros elementos en menor proporción, como el sodio (Na) y el calcio (Ca), el primero pertenece a los restos dejados por el tratamiento con NaOH y el otro es un componente propio encontrado en las fibras de fique.

Finalmente se presenta la evaluación de la degradación térmica de las fibras de fique modificadas con TiO_2 ,

2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para evaluar el efecto que tiene las nanopartículas sobre el comportamiento térmico de las fibras de fique, se prosiguió a realizar un análisis de descomposición térmica.

Los compositos formados por la fibra de fique como matriz y las nanopartículas de TiO_2 como refuerzo, fueron sometidos a una variación controlada de temperatura bajo una atmósfera inerte de nitrógeno, con lo cual se buscó apreciar los cambios referentes a la desintegración térmica de los polímeros que conforman la fibra, en especial el de la celulosa.

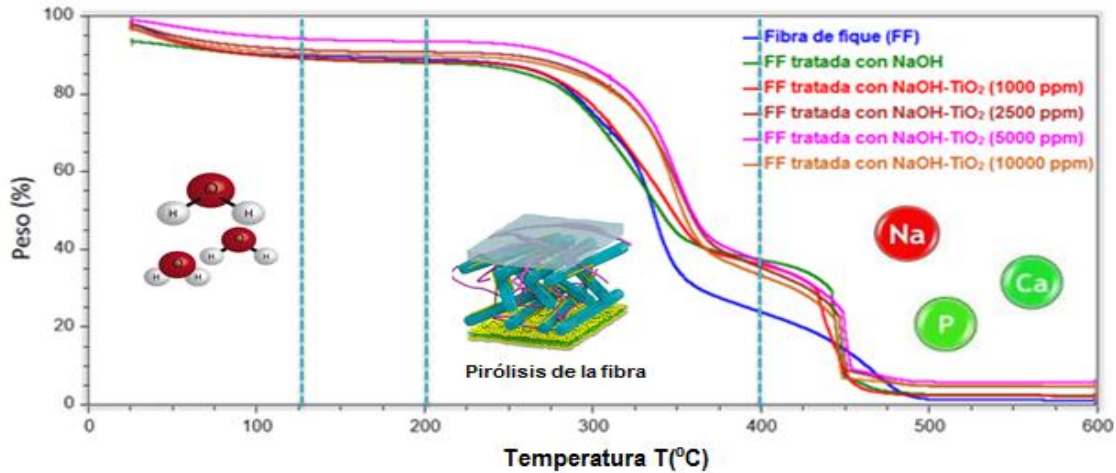


Figura 13. Curvas termogravimétricas (TGA) para los diferentes tipos de fibras de fique evaluadas.

En la figura 13, se aprecia los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico, en el cual se describe la pérdida de masa de las diferentes modificaciones que se efectuaron sobre las fibras de fique (fibra sin ninguna modificación (FF), fibra tratada con NaOH y fibras inmovilizadas con las cuatro dispersiones de distinta concentración de dióxido de titanio).

se observó que Todas las muestras presentaron tres eventos térmicos importantes, el primer evento ocurre en entorno a los 100[°C], el cual se le atribuye a la eliminación de agua presente en las muestra, es de resaltar que las fibras tratadas con solución alcalina presentaron menor pérdida de masa en esta zona, comprobando la eficiencia del tratamiento con NaOH, el cual redujo la absorción de humedad por parte de la fibra, El siguiente evento térmico se situó alrededor de los 200[°C], el cual corresponde a la degradación de la fibra vegetal, Adicionalmente y acorde a los resultados la degradación de la fibra continúa hasta temperaturas superiores de los 400[°C], relacionado con la descomposición de la lignina, algunos polisacáridos y sustancias inorgánicas como el fósforo y calcio.

Se prosiguió a analizar los eventos ocurridos de los 200 hasta los 400[°C], ya que este intervalo se presenta la descomposición de los polímeros de interés en este trabajo de grado.

Como primera instancia, se evidencio una inflexión de la curva en el termograma de la fibra de fique sin tratamiento alcalino, perteneciente a la despolimerización de la hemicelulosa, el cual inicio en los 200[°C] y culmino en los 296[°C], esta inflexión solo se dio en este tipo de fibra, corroborando así con los espectros FT-IR, en los cuales se pudo evidenciar la eliminación de este polímero por parte del tratamiento químico efectuado.

Seguido a esto, para todas las muestras de fibras de fique se apreció una pérdida importante de masa, en el intervalo de 200 – 400[°C], atribuida a la descomposición térmica de la celulosa.

La tabla 1, se resumen las temperaturas de inicio, final y máxima velocidad de degradación de la celulosa para cada una de las muestras evaluadas, en esta se puede apreciar que las fibras que fueron sometidas a concentraciones mayores a los 2500 [ppm], presentan una variación insignificante en la temperatura final de degradación de celulosa, en otras palabras, emplear concentraciones mayores a esta, no generara cambios considerables en cuanto al aumento en la resistencia térmica de las fibras y en la velocidad de degradación de las mismas, como se puede apreciar en la figura 14 (concentraciones 2500, 5000, 10000 [ppm]), donde la pérdida de masa entre estas concentraciones son similares, esto también se puede constatar en las temperaturas de máxima velocidad de degradación, donde se observa una disminución de esta temperatura de aproximadamente 1[°C] en dichas concentraciones.

Tabla 1.

Resumen de temperaturas para los diferentes tipos de fibras evaluadas.

Fibra	T ₀ °C	T _{max} (°C)	T _{final} °C
Sin tratamiento	301,33	334,34	396,68
Con tratamiento alcalino	201,6	323,78	392,42
Inmovilizada [1000 ppm]	204,31	334,33	393,74
Inmovilizada [2500 ppm]	210,25	347,54	400,35
Inmovilizada [5000 ppm]	208,91	346,88	400,99
Inmovilizada [10000 ppm]	208,26	344,89	399,68

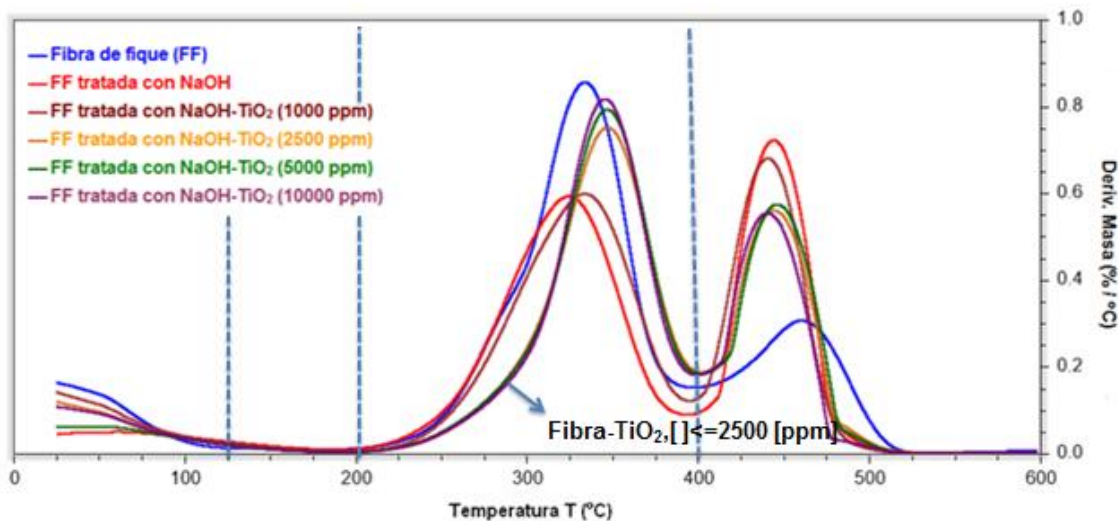


Figura 14. Curvas termogravimétricas (DTGA) para los diferentes Tipos de fibras de fique evaluadas.

La figura 14, muestra los datos arrojados por DTGA de las fibras de fique Con y sin tratamiento alcalino, además de las inmovilizadas con las diferentes concentraciones de TiO₂, en la cual se puede observar las velocidades de pérdida de masa de las fibras, en esta figura se evidencian las mismas desintegraciones de los polímeros principales que constituyen la fibra, pero con la diferencia que se observan mejor los rangos de descomposición térmica de los polímeros que conforman la fibra en especial la celulosa.

Se puede observar que el dióxido de titanio en la superficie de la fibra, produjo un efecto de retardo en cuanto a la descomposición térmica de esta, permitiendo que la desintegración de la celulosa se dé a una temperatura mayor a la que generalmente se descompone, por otra parte, se puede evidenciar que un aumento en la concentración de nanopartículas sobre la fibra, genera menor pérdida de masa, es decir, la velocidad de descomposición de la fibra es más lenta que cuando la celulosa no se encuentra impregnada con las nanopartículas de dióxido de titanio, esto se puede observar en las regiones de los 200[°C], en adelante, donde se evidencia que las pérdidas de masa son mucho menores en las fibras impregnadas con dióxido de titanio al transcurrir el aumento de la temperatura, este fenómeno se apreció en todas las concentraciones evaluadas, sin embargo, a concentraciones menores a los 2500 [ppm], obtuvieron menor resistencia térmica en comparación a las que se sumergieron a concentraciones mayores e iguales a esta, esto se debe a que estas fibras no fueron cubiertas totalmente por las nano partículas de TiO₂ como se pudo ver en las micrografías SEN (ver figura 11, imagen c), conllevando a una descomposición más acelerada de la celulosa, respecto a las otras fibras modificadas, adicionalmente la velocidad de desintegración de estas fibras obtuvieron un máximo de descomposición de 10[°C], más, en comparación a la fibra de fique modificada superficialmente con NaOH, adicionalmente se observa que las fibras con concentración igual o mayor a los 2500 [ppm] presentaron una resistencia térmica de aproximadamente 23[°C], respecto al máximo de desintegración de la fibra tratada con solución alcalina

3. Conclusiones

El presente trabajo tuvo como propósito evaluar la degradación térmica de las fibras de fique al ser modificadas con nanopartículas de TiO_2 ; para esto se plantearon dos objetivos; el primero fue seleccionar un proceso adecuado para la inmovilización de las NPs sobre las fibras, y el segundo fue evaluar el efecto de la concentración de NPs inmovilizadas en la superficie de la fibra sobre sus propiedades térmicas.

Respecto al primer objetivo, se concluyó que las nanopartículas de TiO_2 en la dispersión preparada, estuvieron en el rango manométrico; también se observó una mayor precipitación de las nanopartículas en concentraciones mayores a los 1000 ppm, para evitar este fenómeno, la dispersión debe estar en constante agitación mecánica, por último se evidenció que a concentraciones mayores a los 2500 ppm, no se garantizan cambios significativos en cuanto al aumento de la resistencia térmica de las fibras.

Referente al segundo objetivo, se concluye que, a medida que se aumenta el número de nanopartículas que se adhieren a la superficie de la fibra, generan un efecto de retardo en la descomposición térmica de la misma de hasta 23°C .

4. Recomendaciones

- Se recomienda estudiar la capacidad de refuerzo de los composito formados por las fibras de fique y nanopartículas de dióxido de titanio sobre matrices poliméricas, y establecer la influencia de estos en las propiedades térmicas o mecánicas del nuevo compuesto, de esta forma contribuir a nuevas investigaciones que favorezcan el crecimiento del sector fiquero del país.
- También se podrían efectuar trabajos donde se utilicen dos tipos de fibras, es decir, un híbrido entre la fibra de fique y la de vidrio o carbón, aplicándolos en compuestos de matriz polimerica, de esta forma, poder disminuir en costos de estos materiales, pero manteniendo las excelentes propiedades de estos.

Referencias Bibliográficas

- Arséne, M.-A., Bilba, K., Savastano Junior, H., & Ghavami, K. (2013). Treatments of non-wood plant fibres used as reinforcement in composite materials. *Material Research*, 16, 903-923.
- Barroso Casillas, M. (2010). *Pretratamiento De Biomasa Celulosica Para La Obtención De Etanol En El Marco De Una Biorrefineria*. Madrid: Universidad Politecnica de Madrid.
- Barroso, M. (2010). Pretratamiento de Biomasa Celulósica para la Obtención de Etanol en el Marco de una Biorrefineria. Madrid, España: Trabajo de grado Ingenieria técnica forestal. Universidad Politecnica de Madrid.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274.
- Bledzki, A., & Gassan, J. (1999 (2)). Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 221-274.
- Carey, J. H., Lawrence, J., & Tosine, H. M. (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull Environ Contam Toxicol*, 6, 697-701.
- Conesa Ferrer, J. A. (2000). *Curso básico de análisis térmico*. San Vicente (Alicante): Editorial Club Universitario. Obtenido de <https://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf>
- Delvasto, S., Toro, E. F., Perdomo, F., & Meía de Gutiérrez, R. (2010). An appropriate vacuum technology for manufacture of corrugated fique fiber reinforced cementitious sheets. *Construction and Building Materials*, 24, 187-192.
- Doan, T.-T.-L., Gao, S.-L., & Mäder, E. (2006). Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, 66, 952-963.

- FAO. (2009). *¿Por qué naturales? cinco buenas razones*. (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) Recuperado el 24 de 01 de 2017, de <http://www.naturalfibres2009.org/es/aifn/index.html>
- Faruka, O., Bledzka, A. K., Fink, H.-P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596.
- Fernandez Ibañez, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Granada-España: Universidad de Granada: Departamento de física aplicada.
- Gañan, P., & Mondragon, I. (2002). Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 23, 383-394.
- Gao, H., Xie, Y., Ou, R., & Wang, Q. (2012). Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 150-157.
- Harish, S., Peter Michael, D., Bensely, A., Mohan Lal, D., & Rajadurai, A. (2009). Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite. *Materials Characterization*, 60, 44-49.
- Hepworth, D. G., & Bruce, D. M. (2000). The Mechanical Properties of a Composite Manufactured. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31, 283-285.
- Hunter, R. (1994). *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford: Oxford Science Publications.
- Joseph, P. V., Joseph, K., & Thomas, S. (1999). Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 59, 1625-1640.
- Leao, A., Rowell, R., & Tavares, N. (1997). Applications of natural fibres in automotive industry in Brazil-thermoforming process. En *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials* (págs. 755-761). Cairo: Springer Science +Business Media.

- Li, Y., Hu, C., & Yu, Y. (2008). Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 570-578.
- Mahapatra, L. (2007). *The effect of strain rate on jute fibre composite*. Rourkela: National Institute of Technology Dept. of Metallurgical & Materials Engineering.
- Martin, N., Mouret, N., Davies, P., & Baley, C. (2013). Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites. *Industrial Crops and Products*, 49, 755-767.
- Maya, J. J., & Sabu, T. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343-364.
- Medina Morales, M., Fernandez Lara, L., Aguilar, C., & De la Garza Roledo, H. (2011). Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante. *Acta Química Mexicana*, 3, 35-41.
- Melato, S., Blanco, J., & Hemann, J. M. (1999). Solar Catalysis for Water Decontamination. *Catalysis Today*, 54, 2-3.
- Merlini, C., Soldi, V., & Barra, G. M. (2011). Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. *Polymer Testing*, 833-840.
- Mohan, D., Pitman, C. U., & Steele, P. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels*, 20, 848-889.
- Morales Rubiano, M. E., & Peláez Parada, N. S. (2002). El estudio de la cadena productiva del fique. *INNOVAR, revista de ciencia administrativas y sociales*, 121-134.
- Muñoz Velez, M. F., Hidalgo Salazar, M. A., & Mina Hernandez, J. H. (2014). Fibras de fique una alternativa para el reforzamiento de plástico. Influencia de la modificación superficial. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustria*, 12(2), 60-70.

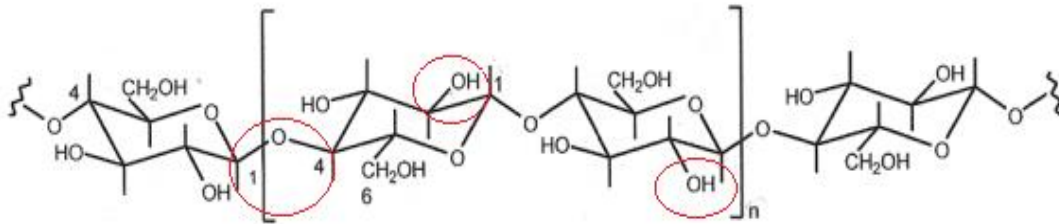
- Muñoz Velez, M. F., Hidalgo Salazar, M. A., & Mina Hernandez, J. H. (2014). Fique Fiber an Alternative for Reinforced Plastics. Influence of Surface Modification. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 12, 60-70.
- Nabi Saheb, D., & Jog, J. (1999). Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in Polymer Technology*, 18, 351-363.
- Ortiz, P., Ovalle, S., Blanco, C., & Combariza, M. (2013). Síntesis in situ de nanopartículas de óxido de hierro soportado en fibras de fique y su uso en la degradación de colorantes. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 152-158.
- Ray, D., & Sarkar, B. K. (2001). Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties. *Applied Polymer Science*, 80, 1013-1020.
- Ruiz, L. M., & Garzón, M. (2017). *Diseño del protocolo para la inmovilización de partículas de humo de sílice sobre tejidos de fique mediante el método de inmersión*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Sabatier, J., Brezny, R., & Camara, A. (1991). Espectros IR de preparados de lignina y productos lignocelulósicos del bagazo de la caña de azúcar. *ICIDCA*, 39-44.
- Sifontes, C., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4, 15-46.
- Sydenstricker, T. H., Mochnaz, S., & Amico, S. C. (2003). Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. *Polymer Testing*, 22, 375-376.
- Tapia, C., Paredes, C., Simbaña, A., & Bermúdez, J. (2006). Aplicación de las fibras naturales en el desarrollo de compuestos y como biomasa. *Revista Tecnológica ESPOL*, 19, 113-120.
- Tinjacá Numpaque, B. D., Slone Dossman, V., & Arango Domínguez, N. (2012). *El fique: Fibra natural que construye sociedad*. Pereira: Fundación Universitaria del Área Andina-Pereira. Obtenido de <http://digitk.areandina.edu.co/repositorio/handle/123456789/486>

- Tino Ramos, R. (12 de Diciembre de 2017). *CITOPIC*. Obtenido de Materiales compuestos de matriz polimétrica reforzados con fibra de vidrio: www.cito.es/publicaciones/documentos/Cimbra390_06.pdf
- Tobias, B. C., & Ibarra, E. (1997). Influence of cure temperature on the flexural strength of natural based composites. *Conference Information: 42nd International SAMPE Symposium and Exhibition on Evolving Technologies for the Competitive Edge (42nd ISSE)*, (págs. 181-188).
- Van Voorn, B., Smit, H. H., Sink, R. J., & De Klerk, R. J. (2001). Natural fibre reinforced sheet moulding compound. En *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (págs. 1271-1279). Bristol, UK: University of Bristol.
- Vera, F. L., Cortez, H. A., Murcia, C. V., & Galvis, I. C. (2014). Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización. *Revista Informador Técnico*, 78, 106-114.
- Xue, L., Lope, G., Tabil, L. G., & Satyanaraya, P. (2007). Chemical treatment of natural fibre for use in natural fibre-reinforced composites: A Review. *Polymers and the environment*, 15, 25-33.

Apéndices

Apéndice A. Estructura molecular de los principales polímeros de las fibras vegetales

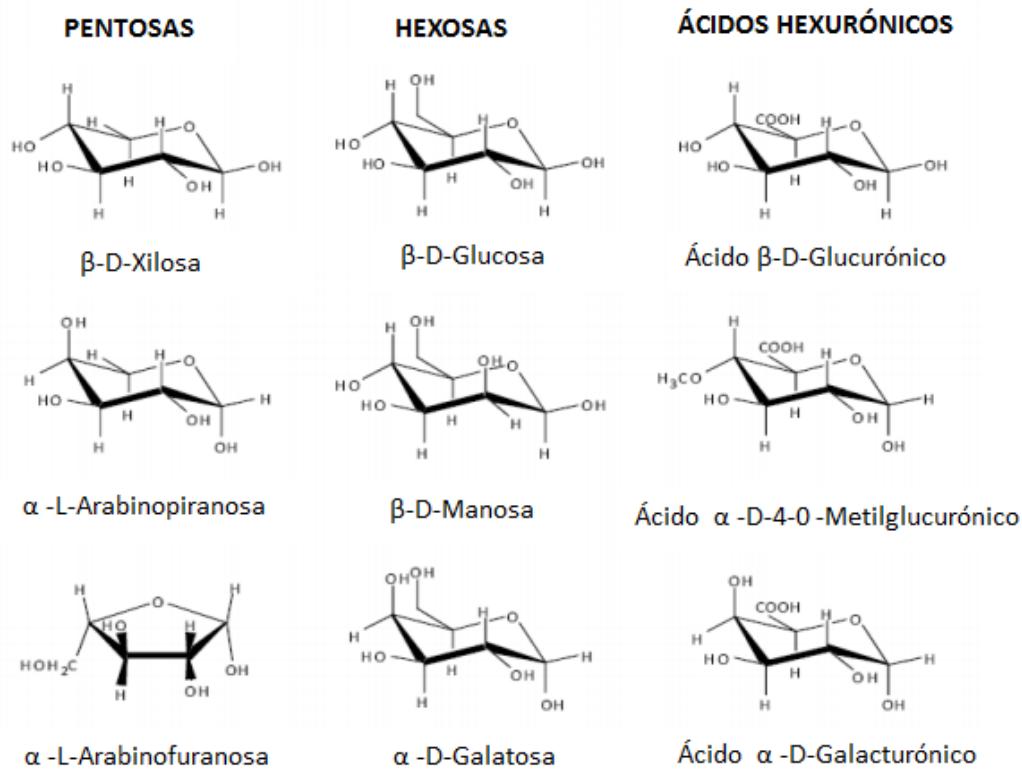
Figura A1. Estructura molecular de la celulosa.



Fuente: Kulkarni V.S, Butte K.D and Rathod S.S. Natural Polymers – A Comprehensive Review. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences. (Diciembre 2012) ISSN: 2229-3701.

La figura A1, se aprecian los enlaces glucosídicos, los cuales se forman por la reacción del grupo $-OH$ hemiacético del carbono anomérico (Carbono 1) de la molécula β -D-glucopiranososa con el grupo $-OH$ del carbono 4 de otra molécula β -D-glucopiranososa [1]

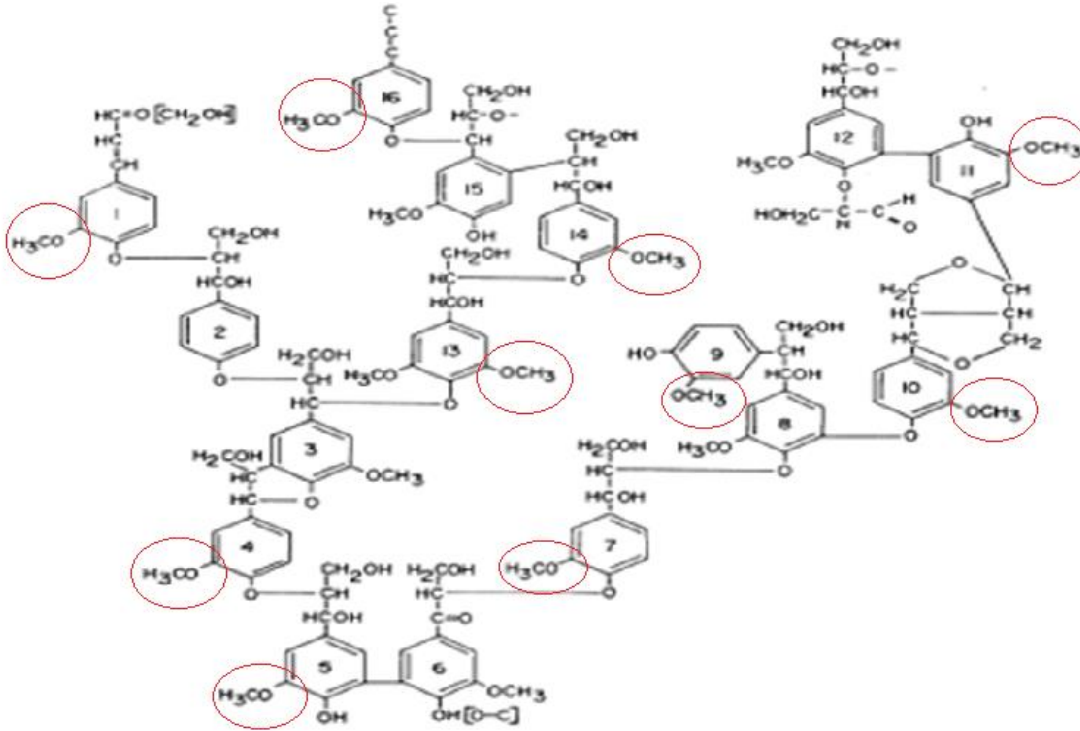
Figura A2. Estructura molecular de la hemicelulosa



Kulkarni V.S, Butte K.D and Rathod S.S. Natural Polymers – A Comprehensive Review. International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences. (Diciembre 2012) ISSN: 2229-3701.

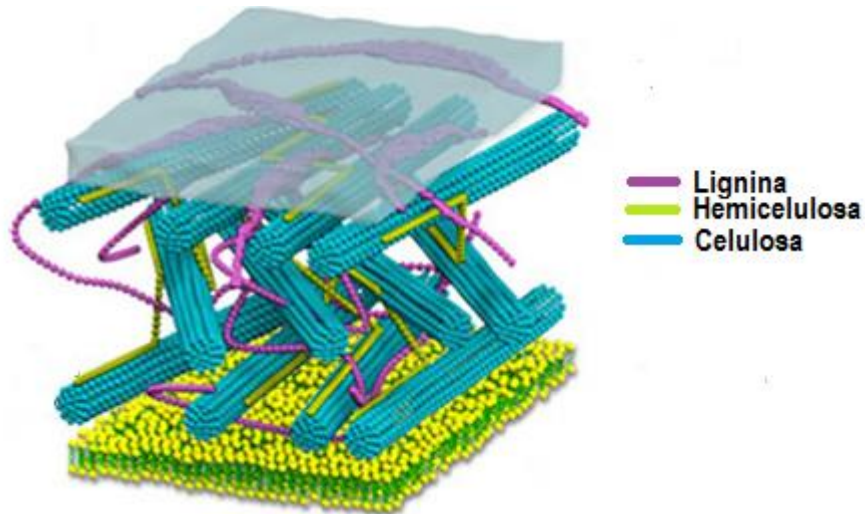
En la figura A2, evidencian todos los posibles monosacáridos presentes en la cadena de hemicelulosa, sin embarfo las unidades constituyentes, la estructura y el contenido total de la hemicelulosa, varía entre los tipos de especies, dentro de la misma especie e incluso degun el tegido anatómico y fisiológico del organismo vegetal [2]

Figura A3. Estructura molecular de la lignina



La figura A3, presenta la estructura química de la lignina, en la cual se resaltan los grupos metoxilos, los cuales son una huella dactilar en la identificación de este polímero en los espectros de infrarrojo.

Figura A4. Matriz lignocelulósica



Fuente: Knowledge class. Cell Wall. [en línea].
<<https://knowledgeclass.blogspot.com.co/2012/10/cell-wall.html>> [Citado en 28 de enero de 2018].

El material lignocelulósico (figura A4), está constituido por los tejidos de los vegetales cuyas células presentan una pared constituida por un entramado de microfibrillas de celulosa, formando capas recubiertas de hemicelulosa y sobre las que se depositan la lignina[3].

Apéndice B. Clasificación de las fibras vegetales

Tabla D1. Temperatura de fusión y de transición vítrea de alguno de los polímeros más comunes.

Material	Temperatura de transición vítrea [°C]	Temperatura de fusión [°C]
Polietileno (baja densidad)	-110	115
Polietileno (alta densidad)	-90	137
Cloruro de polivinilo	105	212
Politetrafluoretileno	-90	327
Polipropileno	-20	175
Poliestireno	100	239
Nailón 66	57	265
Poliéster (PET)	73	265
Policarbonato	150	-

Fuente: Callister j William D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Barcelona

España.Revertè, julio 2007 p.499

Apéndice C. Técnicas de caracterización.

1. Dispersión de luz dinámica (DLS)

Es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros [4].

Las aplicaciones típicas de la dispersión de luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein.

2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite

colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies [5]

3. Espectroscopia infrarroja por transformad de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia electrónica es una técnica que permite estudiar la vibración y rotación de las moléculas en la región infrarroja del espectro electromagnético.

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales [6].

4. BET

BET mide el área de superficie basada en la adsorción de gas. Más específicamente, permite "la determinación de la superficie específica externa e interna total de dispersión (por ejemplo, nano-polvos) o sólidos porosos midiendo la cantidad de gas adsorbido físicamente de acuerdo con el método Brunauer, Emmett y Telle [7]

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución [8].

Apéndice D. Suposiciones método BET de área específica.

Se realizan las siguientes suposiciones con el fin de encontrar el radio medio de las nanopartículas:

1. Todas las partículas de la muestra son iguales (muestra monodispersa).
2. Todas las partículas son esféricas.
3. La rugosidad de las partículas es nula.

Dadas las anteriores suposiciones se obtiene la relación entre el área específica (S_e), la densidad (ρ_p) y el radio medio (a) de la partícula (Fernandez Ibañez, 2003)

$$S_e * \rho_p = \frac{3}{a} \quad (2)$$

Dónde:

S_e es el área específica y sus unidades son m^2/g

ρ_p es la densidad de masa del dióxido de titanio, la cual es de $3.5 [g/cm^3]$

a es el radio medio de la partícula de dióxido de titanio y sus unidades son $[nm]$

De la cual podemos determinar el radio medio de las nanopartículas de la siguiente manera

$$a = \frac{3}{S_e * \rho_p} \quad (3)$$

Referencias de los Apéndices

[1] Ovando-Chacón SL & Waliszewski KN (2005) Preparativos de celulosas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. *Universidad y Ciencia*, 21: 111-120.

[2] Bolaños J.M. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Sevilla 2010 Departamento de química orgánica, facultad de química.

[3] Barroso M. pretratamiento de la biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería. Madrid 2010. Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Universitaria De ingeniería Técnica Forestal.

[4] Foord, R., Jakeman, E., Oliver, C. J., Pike, E. R., Blagrove, R. J., Wood, E. & Peacocke, A. R., Determination of diffusion coefficients of haemocyanin at low concentration by intensity fluctuation spectroscopy of scattered laser light, (1970). *Nature* 227, 242 – 245.

[5] Centro de investigación en materiales avanzados s.c. Microscopía electrónica de barrido. [en línea] <<http://mty.cimav.edu.mx/sem/>> [Citado en 28 de enero de 2018]

[6] Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. [en línea]. <<http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas Equipos/ftir.html>> [Citado en 28 de enero de 2018].

[7] Superficie de BET. [en línea] <<https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>> [Citado en 28 de enero de 2018].

[8] Técnicas de Caracterización. Conceptos generales. [en línea] <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8> [Citado en 28 de enero de 2018].