

**PREPARACIÓN *IN-SITU* DE NANOCOMPUESTOS TiO<sub>2</sub>/CELULOSA PARA  
APLICACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS**

**DIANA KATHERINE SÁNCHEZ MOJICA**

**BRAYAN JULIÁN MÉRIDA GAITÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

**PREPARACIÓN *IN-SITU* DE NANOCOMPUESTOS TIO<sub>2</sub>/CELULOSA PARA  
APLICACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS**

**DIANA KATHERINE SÁNCHEZ MOJICA**

**BRAYAN JULIÁN MÉRIDA GAITÁN**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de  
Ingeniero Químico**

**Directora:**

**Prof. Luz Marina Ballesteros Rueda**

**Ingeniera Química, MSc., Ph.D.**

**Codirector:**

**German Adolfo Díaz Ramírez**

**Diseñador Industrial, MSc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

## **DEDICATORIA**

En primera instancia, quiero agradecer a Dios, por sus bendiciones, y por hacer todo esto posible.

A mis padres: María Luzmila Gaitan, Julio Cesar Merida, que me han enseñado, apoyado y dado todo en la vida, que con sus esfuerzos y sacrificios me dieron la oportunidad de ser una persona con principios. Agradezco a mis hermanos: Jaime Andrés, Carlos Alberto y Daniel Fernando, y a mis amigos.

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de ingeniería química por su orientación profesional, integra y académica y a todos los profesores que fueron parte de este proceso.

**BRAYAN JULIÁN MÉRIDA GAITÁN**

En primer lugar, a Dios por darme la fortaleza para culminar esta etapa de mi vida.

A mis amados padres quienes han estado incondicionalmente para mí, por haberme educado y sobre todo brindarme su apoyo y amor, por forjar y crear la persona que soy hoy.

A mi padre Luis Alberto Sánchez a quien le debo el carácter y su opinión crítica ante la vida y a mi madre Adela Mojica por ser esa mujer luchadora que siempre ha sabido estar ahí para sus hijos. A mi hermano que espero que esto sea una motivación y ser para él ese apoyo a lo largo de su vida.

A toda mi familia que siempre han tenido la plena confianza en mí y esa mano que siempre brinda esperanza y confianza.

A todos mis amigos porque con ellos viví experiencias únicas, risas compartidas y el amor por lo que hacemos.

**DIANA KATHERINE SÁNCHEZ MOJICA**

## AGRADECIMIENTOS

*A la profesora **Luz Marina Ballesteros** por la confianza depositada para la realización de este trabajo, por su tiempo y la paciencia hacia nosotros, a nuestros codirectores **Germán Díaz** y **Enrique Mejía** por toda su disposición y guía. A cada uno de nuestros profesores a lo largo de nuestra carrera que han compartido sus conocimientos y experiencias.*

*Al **CICAT** y todos sus integrantes por todos su accesoria, al **LEAM** por acogernos como parte de ellos y brindarnos los conocimientos y apoyo, especialmente a Nelson por ayudarnos incondicionalmente en todo el desarrollo del trabajo, al Laboratorio **SurfLab** y sus integrantes: **Sergio** y **Jhonatan** por atender todas nuestras inquietudes.*

*A la Universidad Industrial de Santander a toda su planta que de una u otra manera influyen en la formación integral como profesionales.*

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	15
1. METODOLOGÍA.....	19
1.1. ETAPA 1: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANO SOBRE LA SUPERFICIE DE LA FIBRA DE FIQUE MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS <i>IN SITU</i> .....	19
1.1.1. Pretratamiento y cationización de la fibra de fique .....	19
1.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre fibras de fique .....	21
1.2. ETAPA 2: EVALUACIÓN DE LAS MODIFICACIONES ESTRUCTURALES Y SUPERFICIALES, DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DE LA FIBRA DE FIQUE Y LA FASE CRISTALINA DEL ÓXIDO DE TITANIO .....	22
1.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR).....	23
1.2.2. Espectroscopía Raman .....	23
1.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y energía dispersada de rayos X (EDS) .....	23
1.3. ETAPA 3: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FIBRA CRUDA, CATIONIZADA Y MODIFICADA MEDIANTE LA NORMA ASTM C1557-14.....	24
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	27
2.1. CATIONIZACIÓN DE LA FIBRA DE FIQUE.....	27
2.2. SÍNTESIS <i>IN SITU</i> DEL BIONANOCOMPOSITO .....	30
2.3. EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES (TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DEL PRECURSOR Y TIEMPO DE INMERSIÓN DE LAS FIBRAS EN EL PRECURSOR).....	33
2.3.1. Efecto de la temperatura .....	33
2.3.2. Efecto de la concentración .....	35
2.3.3. Efecto del tiempo del tiempo de inmersión de las fibras en el precursor.....	36
2.4. EVALUACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS .....	37
3. CONCLUSIONES .....	39
4. RECOMENDACIONES .....	40

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....41**

**BIBLIOGRAFÍA .....46**

**ANEXOS.....51**

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura de la celulosa [27].....	<b>17</b>
Figura 2. Esquema Metodológico del proyecto de investigación .....	<b>20</b>
Figura 3. Montaje de la probeta para la evaluación de las propiedades mecánicas .....	<b>25</b>
Figura 4. Esquema de la fuerza unidireccional aplicada durante el ensayo de tensión a una probeta .....	<b>26</b>
Figura 5. Espectro FTIR de fibras de fique crudas y fibras de fique cationizada. ..	<b>28</b>
Figura 6 Espectroscopía Raman de la fibra cationizada (Celulosa).....	<b>30</b>
Figura 7. Formación de NPs de TiO <sub>2</sub> .....	<b>31</b>
Figura 8 Espectro FTIR de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizada y modificadas.....	<b>32</b>
Figura 9 (a) Espectro NPs TiO <sub>2</sub> comercial, espectro de NPs modificadas a 70°C y a 110° y (b) Espectro obtenido de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> comercial Degussa.....	<b>33</b>
Figura 10 (a) Espectro Raman de síntesis de F1 a 70°C y F4 a 110°C y (b) Espectro Raman concentración de 0,5 ml, 2,5 ml, 5 ml.....	<b>34</b>
Figura 11 Micrografías SEM a 50000 x magnificaciones. (a) F1 a 70°Cy (b) F4 a 110°C.....	<b>35</b>
Figura 12. Micrografías SEM a 80000 x magnificaciones. (a) F4 a 0,5 ml y (b) F6 a 5 ml .....	<b>36</b>
Figura 13. Micrografía SEM a 20000 x magnificaciones. (a) F1 a 1 hora y (b) F7 a 3,5 horas .....	<b>36</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Matriz: Parámetros variados durante la síntesis .....	<b>21</b>
Tabla 2. Parámetros de la síntesis en las muestras seleccionadas para evaluación por SEM.....	<b>24</b>
Tabla 3. Bandas características de la celulosa en Espectroscopía Raman.....	<b>30</b>
Tabla 4. Propiedades mecánicas de las fibras de Fique crudas, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas. ....	<b>37</b>

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. MICROGRAFÍAS DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA FIBRA...	51
ANEXO B. ESTRUCTURA DE LA PARED VEGETAL .....	54
ANEXO C. ESTRUCTURA GENERAL DE CELULOSA, LIGNINA Y HEMICELULOSA.....	55
ANEXO D. RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR.....	56
ANEXO E. POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN.....	59
ANEXO F. ESPECTROS EDS.....	61
ANEXO G. GRÁFICA DE ESFUERZO VS. DEFORMACIÓN DE LA FIBRA CRUDA, CATIONIZADA Y MODIFICADA .....	63
ANEXO H. MONTAJE HECHO EN RESINA PARA TOMA DE MICROGRAFÍAS .	64

## RESUMEN

**TÍTULO:** PREPARACIÓN *IN-SITU* DE NANOCOMPUESTOS TiO<sub>2</sub>/CELULOSA PARA APLICACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS\*

**AUTORES:** BRAYAN JULIÁN MÉRIDA GAITÁN  
DIANA KATHERINE SÁNCHEZ MOJICA†

**PALABRAS CLAVES:** fibras de celulosa • celulosa catiónica • fique • nanopartículas de TiO<sub>2</sub> • síntesis *in situ* • bionanocompuesto • óxido de titanio

Se prepararon nanocompuestos de TiO<sub>2</sub>/celulosa a través de la síntesis *in situ* en presencia de fibras celulósicas de fique para evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión). Esta síntesis implica la adsorción de iones metálicos sobre la celulosa catiónica seguida de una reacción de reducción. Se realizó un proceso asistido por ultrasonido en las fibras crudas para eliminar las impurezas; la superficie de la fibra se volvió catiónica por exposición a condiciones alcalinas y ácidas. El precursor de metal utilizado fue tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) y para la reducción una solución de hidróxido de sodio. Se evaluó la influencia de las condiciones experimentales como la concentración del precursor, los tiempos de inmersión de las fibras en el precursor y la temperatura de síntesis. Hay evidencia en este trabajo que para condiciones experimentales específicas: temperatura de 110°C, concentración del precursor de 0,5 ml de TiCl<sub>4</sub> y tiempo de inmersión del precursor de 1 hora, hay un recubrimiento mayor de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. También se encontró una fase amorfa de las NPs. Los nanocompuestos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia Raman; las propiedades mecánicas de la fibra se evaluaron a través del Método de Prueba Estándar para la Resistencia a la Tensión y el cálculo del Módulo de young en fibras (ASTM C1557–14).

---

\* Trabajo de grado

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera Química, MSc., Ph.D. Codirector: German Adolfo Díaz Ramírez, Diseñador Industrial, MSc.

## ABSTRACT

**TITLE:** *IN-SITU* PREPARATION OF NANOCOMPOSITES TiO<sub>2</sub> / CELLULOSE FOR APPLICATIONS IN COMPOSITE MATERIALS<sup>‡</sup>

**AUTHORS:** BRAYAN JULIÁN MÉRIDA GAITÁN  
DIANA KATHERINE SÁNCHEZ MOJICA<sup>§</sup>

**KEYWORDS:** cellulose fibers • cationic cellulose • fique • TiO<sub>2</sub> nanoparticles • synthesis *in situ* • bionanocomposite • Titanium dioxide

TiO<sub>2</sub> / cellulose nanocomposites Were prepared through in-situ synthesis in presence of cellulosic fique fibers for mechanical properties evaluation (Tensile Strength). This synthesis imply the adsorption of negative metal ions onto the cationic cellulose followed by a reduction reaction. An ultrasound assisted process was performed on the raw fibers to eliminate impurities; the fiber surface was rendered cationic by exposure to alkaline conditions. The metal precursor used is Titanium Tetrachloride (TiCl<sub>4</sub>) and for the reduction a Sodium hydroxide solution. Was evaluated the influence of experimental conditions as the precursor concentration, immersion times of fibers in the precursor and synthesis temperature. There is evidence from this work that in specific experimental conditions: temperature of 110 ° C, precursor concentration of 0.5 ml of TiCl<sub>4</sub> and precursor immersion time of 1 hour, there is a greater coating TiO<sub>2</sub> nanoparticles. An amorphous phase of NPs was also found. The nanocomposites were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy; the mechanical properties of the fiber were evaluated through Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers (ASTM C1557 - 14). These composite materials have implications in the engineering of materials because they can open a new way to produce new multifunctional materials.

---

<sup>‡</sup> Undergraduate Project

<sup>§</sup> Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Catalysis Research Center. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D, Co-directors: German Adolfo Díaz Ramírez, Industrial Designer, MSc

## INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos han creado un impacto en la ingeniería estructural en industrias como la aeroespacial, civil, materiales, química y mecánica; debido a sus propiedades superiores de resistencia a la fatiga y propiedades específicas favorables en comparación con las de los metales [1]. La importancia del desarrollo de esta tecnología se debe al comportamiento sinérgico que se logra cuando dos o más materiales (cuyas propiedades individuales son inferiores) se forman logrando obtener un material compuesto, para conseguir una combinación de propiedades de los materiales originales [2].

Actualmente la mayoría de materiales compuestos reforzados con fibras como son: fibra de vidrio y fibra de carbono, son las más utilizadas debido a sus amplias propiedades mecánicas. La presencia de estas fibras ha sustituido progresivamente a las fibras naturales en aplicaciones como hilos, textiles, cuerdas y empaques para productos agrícolas, a excepción de café; esta situación es común en fibras como el fique, el yute y el sisal [3]. Estas fibras sintéticas después de cumplir su vida útil no tienen otra aplicación subsiguiente, por esto se busca un refuerzo que sustituya parcialmente a las fibras sintéticas ya que la generación masiva de residuos plásticos está generando graves problemas medioambientales, entre otros [4]. Por tal motivo, nuevas aplicaciones en el campo de la ciencia e ingeniería avanzada de materiales están relacionadas con híbridos funcionales en los que se destacan el uso de biocompositos, estos son materiales hechos de dos o más elementos donde uno de los componentes es un polímero natural; por otra parte, la combinación a nivel nanométrico de activos inorgánicos y orgánicos son llamados bionanocompositos. Cabe resaltar que las nanopartículas (NPs), que pertenecen a la fase de rango nanométrico de los bionanocompositos, se definen como clúster de átomos en un rango de tamaño entre 1 y 100 nm [5]. Los bionanocompositos han hecho accesible nuevas áreas de la ingeniería de los materiales con potenciales y han sido considerados como materiales innovadores avanzados, y se esperan

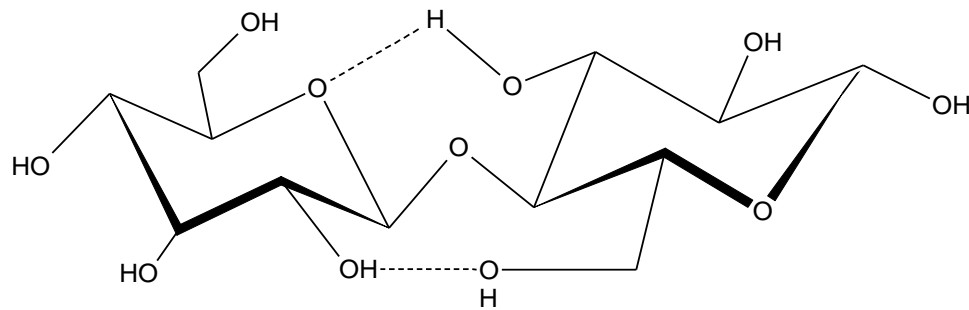
aplicaciones prometedoras en muchos campos tales como: óptica, electrónica, almacenamiento y conversión de energía, mecánica, catálisis, sensores, biología, etc. [4-5]. De igual manera, el enfoque de estos materiales compuestos permite una buena oportunidad en una nueva área de aplicaciones para fibras naturales.

Las principales características que impulsan el implemento de fibras naturales como activo orgánico en bionanocompositos son su carácter sostenible, alta disponibilidad y bajo costo, incluso algunas de estas son desechos agroindustriales [6]. Entre las fibras textiles naturales más estudiadas y aplicadas en la actualidad, para aplicaciones en materiales compuestos son: el fique, el sisal y el henequén, que pertenecen al grupo de fibras más largas, rígidas y resistentes [5].

En Colombia, el fique es considerado la fibra nacional, se extrae de hojas de plantas de la especie *Furcraea gigantea* y se utilizan principalmente en la fabricación de productos de artesanía y empaque de productos agrícolas; los cinco (5) principales departamentos productores son: Cauca, Nariño, Antioquia, Santander y Boyacá; aunque, en los últimos años esta producción ha disminuido considerablemente debido al uso de fibras sintéticas, las cuales se comercializan a menor costo en comparación al fique [6]. Esta fibra tiene propiedades térmicas y mecánicas medias y se emplea principalmente en productos como cuerdas y sacos para semillas, cereales y café. El fique es una alternativa idónea para obtener un material de reforzamiento, sus fibras son atractivas como soportes para la síntesis de nanopartículas de metales nobles y de óxidos de metales de transición; debido a que su superficie posee una estructura muy heterogénea, con alta densidad de oxígeno que facilita la formación, crecimiento y estabilización de las nanopartículas sobre su superficie [7]. En los últimos años, se han publicado trabajos de investigación sobre bionanocompositos con el fique como matriz: fique/ NPs de plata [5], fibra de fique/NPs de óxido de hierro [7] y fibra de fique/ NPs de oro [8], entre otros; estas investigaciones muestran que el fique funciona como una matriz efectiva para la síntesis de nanopartículas. El fique está compuesto principalmente por celulosa (63 % en peso), hemicelulosa (17,5 % en peso), lignina (14,5%) y

pectinas u otros (5% en peso) [9], debido a lo anterior, estas fibras naturales, así como otras celulósicas, tienen una estructura nanoporosa de la alta densidad de oxígeno (éter e hidroxilo), constituyendo un nanoreactor eficaz para la síntesis de nanopartículas metálicas [10]. La celulosa es un carbohidrato natural rico en oxígeno (polisacárido) que consiste en unidades de anhidroglucosa unidas por un enlace de oxígeno para formar una cadena molecular lineal (Figura 1) [11].

**Figura 1.** Estructura de la celulosa [27].



Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son semiconductoras y han atraído la atención debido a que es un material prometedor para diversas aplicaciones, entre ellas la actividad fotoelectrónica, la conversión de energía solar y la fotocatalisis para la purificación autolimpiante de superficies, aire y agua [12]; hasta el momento no se ha investigado a fondo su uso en la modificación de fibras naturales para el mejoramiento de sus propiedades mecánicas y de compatibilidad con matrices poliméricas para la obtención de materiales compuestos. El óxido de titanio se puede obtener de sus minerales o por precipitación a partir de soluciones de sales de titanio o alcóxidos [13]. De igual forma, existen diferentes métodos para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos sobre una matriz celulósica, entre los cuales se destacan por ser los más utilizados: el método sol-gel a partir de la hidrólisis de una solución precursora [12], enfoques *in situ* y métodos de ensamblaje electrostático; para el método sol-gel, normalmente se lleva a cabo mediante una etapa de hidrólisis catalizada por ácido de alcóxido de titanio (IV) seguido de condensación [14]. Y para la utilización de enfoques *in situ* y métodos de ensamblaje electrostático [8], generalmente utilizan alcóxidos y sales de titanio como, por

ejemplo, el tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) y alcóxidos metálicos como isopropóxido de titanio  $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$  [14].

De los métodos utilizados para la síntesis de nanopartículas se destaca la síntesis *in situ*, debido a que esta se efectúa en el mismo instante de la adsorción a través de un reactivo precursor, del cual se obtiene el dióxido de titanio. Este método implica la adsorción de iones metálicos sobre las superficies de celulosa modificadas catiónicamente y una reducción química de iones metálicos que conduce a la formación de nanopartículas metálicas en los sustratos [15]. En la síntesis, la formación de NPs tiene principalmente los siguientes pasos: nucleación, crecimiento y estabilización. La nucleación se inicia al agregar el agente reductor para convertir los iones del metal, unidos electrostáticamente a la superficie de las fibras de fique, en NPs metálicas. Al agregar los átomos del metal neutro la nanoestructura comienza a crecer sobre el sustrato donde inicialmente se formaron los núcleos hasta obtener un volumen estable que depende de las condiciones de síntesis. Finalmente, la estructura porosa de la celulosa estabiliza las NPs, gracias a la alta densidad de átomos de oxígeno que rodean la nanopartícula [5].

Con base en lo anterior, el objetivo general de este proyecto fue modificar la superficie de fibras de fique mediante la síntesis *in situ* con NPs de óxido de titanio con la finalidad de evaluar el efecto de estas modificaciones sobre las propiedades mecánicas de la fibra. Para llevar a cabo este objetivo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio en la superficie de la fibra de fique mediante el método de síntesis *in situ*. También se evaluaron las modificaciones estructurales y superficiales, distribución superficial de la fibra de fique, y la fase cristalina del óxido de titanio; mediante la caracterización del nanocompuesto por medio de las técnicas de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía Raman. Por último, se evaluaron las propiedades mecánicas de la fibra mediante la norma ASTM C1557 - 14 (método estándar de prueba para la resistencia a la tensión y la determinación del módulo de Young en fibras).

## 1. METODOLOGÍA

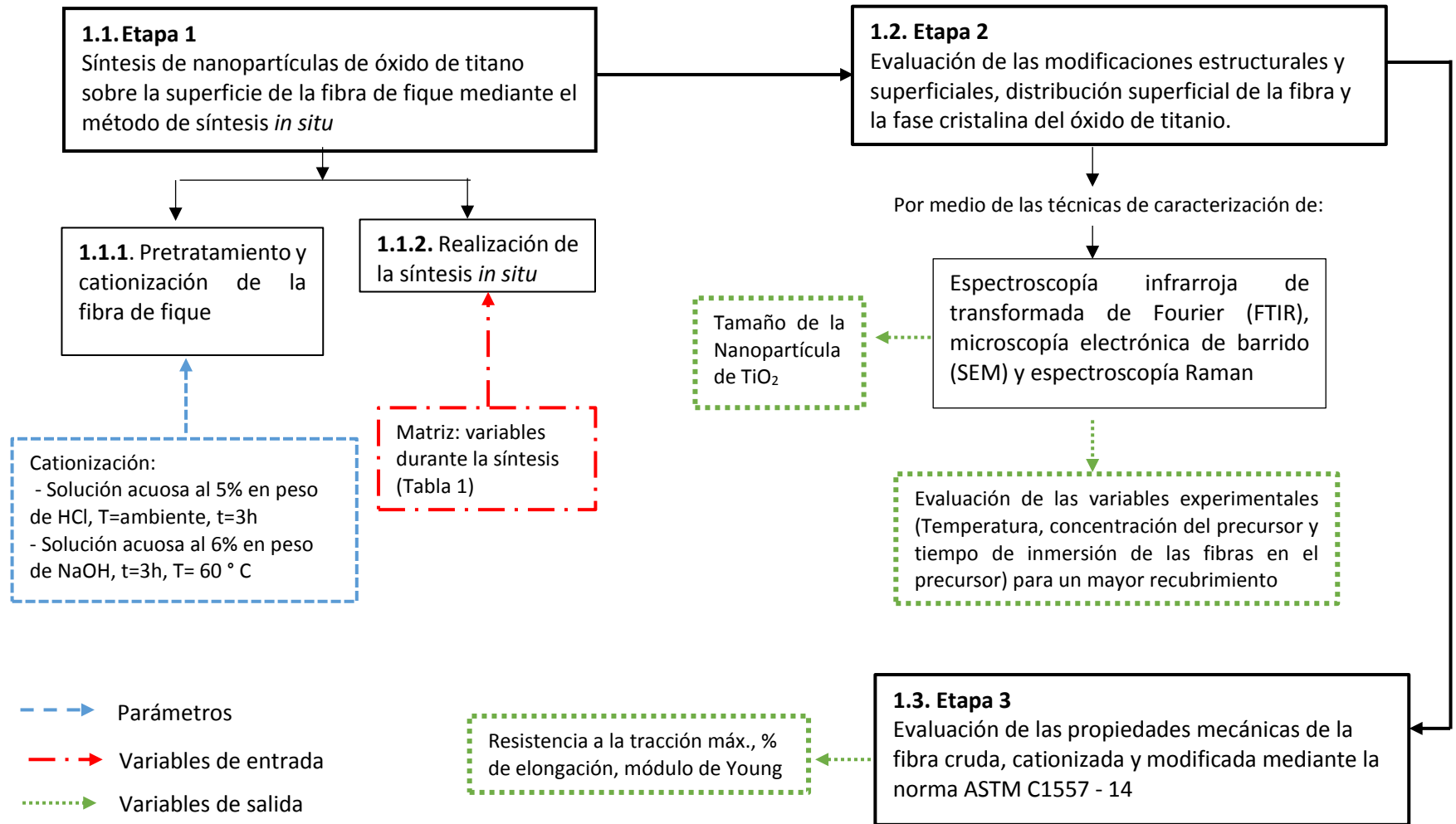
Esta parte del proyecto hace referencia a la metodología utilizada, la cual se realizó por 3 etapas como se muestra en la La revisión bibliográfica se encuentra a lo largo de todo el desarrollo de este trabajo de investigación y además para el ajuste de varios parámetros utilizados en la parte experimental.

### 1.1. ETAPA 1: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANO SOBRE LA SUPERFICIE DE LA FIBRA DE FIQUE MEDIANTE EL MÉTODO DE SÍNTESIS *IN SITU*

Para la primera etapa es necesario hacerle a la fibra de fique un pretratamiento y cationización, debido a que la cationización hace que la superficie del sustrato celulósico quede cargada, permitiendo el depósito del ion  $Ti^{+4}$  [15].

**1.1.1. Pretratamiento y cationización de la fibra de fique** Para el proceso de pretratamiento, la fibra de fique se limpió y cepillo, para eliminar desechos e impurezas; enseguida se dispusieron en un baño ultrasónico con agua desionizada para una limpieza asistida utilizando un baño ultrasónico Bransonics® (40 kHz, 130 W), dentro del cual se sumergieron en agua durante 120 minutos a 40 °C, procedimiento descrito por Ovalle, Blanco-Tirado y Combariza en 2013 [5]. Finalmente se secaron en un horno a 60 °C durante 6 h. A continuación, se tomó una muestra de 30 g de fibra de fique y se hizo la cationización descrita por Chacón-Patiño en 2013 [16]; donde se sumergió en una solución acuosa al 5% en peso de HCl durante 3 h a temperatura ambiente y se lavó con agua destilada. Enseguida, la muestra se sumergió en una solución acuosa al 6% en peso de NaOH durante 3 h a 60 °C, se lavó con agua destilada y se secó a 80 °C durante 4 h, finalizando esta etapa, las fibras se almacenaron para su uso posterior.

Figura 2. Esquema Metodológico del proyecto de investigación



**1.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre fibras de fique** La síntesis se realizó adaptando los procedimientos reportados por Marques, Trindade y Neto en 2006 [17], Dong e Hinestroza en 2009 [15] y Ovalle et al. en 2013\*\* [5]. La síntesis incluye dos etapas: la primera donde se adiciona el precursor y se inicia con la adsorción de iones metálicos sobre la superficie de la fibra modificada catiónicamente, y la segunda donde ocurre la reducción química de los iones metálicos que conduce a la formación de nanopartículas metálicas sobre el sustrato [15]. Para la primera parte se usó como precursor tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) variando su concentración en una solución de 150 ml de etanol a temperatura y tiempo variable, como se muestra en la matriz de la Tabla 1; para la reducción química se utilizó 200 mg de NaOH para todas las síntesis propuestas en la matriz.

*Tabla 1. Matriz: Parámetros variados durante la síntesis*

ETIQUETA	CONCENTRACIÓN TiCl <sub>4</sub> [ml]	TEMPERATURA [°C]	TIEMPO DE INMERSIÓN DE LAS FIBRAS EN EL PRECURSOR [h]
F1	0,5	70	1
F2	2,5		
F3	5		
F4	0,5	110	
F5	2,5		
F6	5		
F7	0,5	70	3,5
F8	2,5		
F9	5		
F10	0,5	110	
F11	2,5		
F12	5		

El procedimiento para la realización de las síntesis se describe a continuación: inicialmente, después del pretratamiento y cationización, la fibra fue cortada en

---

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

piezas de **8 cm<sup>††</sup>** para las pruebas mecánicas. Posteriormente se pesaron 50 fibras con la longitud definida, sumando un aproximado de **0,230 g**, después de tener la fibra cortada a la longitud adecuada se procedió a agregarlas en un balón esmerilado con un contenido de **150 ml** de etanol absoluto, este proceso se repitió para cada una de las síntesis mencionadas en la Tabla 1.

Siguiendo la matriz del diseño experimental se especifica a modo de ejemplo el proceso para la síntesis F1, siendo igual para las demás síntesis con la salvedad que se cambiaron las variables modificadas en esa matriz: el balón junto con las fibras y el etanol fue sumergido en aceite mineral que se encontraba a **70°C**, en ese instante se adicionó **0,5 ml** del precursor ( $\text{TiCl}_4$ ), se esperó **1 hora** y se procedió a la reducción donde se añadieron **200 mg** de NaOH, agente responsable de la formación de las NPs, este proceso es inmediato y se da por terminado el proceso de síntesis. Por último, las fibras son lavadas con agua desionizada y secadas en un horno durante **4h** a una temperatura de **60°C**. El proceso descrito anteriormente se repite para cada síntesis manteniendo constante la concentración del agente reductor, cantidad de fibra y las variables del proceso de secado.

**Reactivos e insumos:** Las fibras de fique fueron proporcionadas por la empresa Coohilados del Fonce Ltda. ubicada en la ciudad de San Gil, Santander. Los reactivos: hidróxido de sodio (NaOH), tetracloruro de titanio (IV) 1M ( $\text{TiCl}_4$ ), etanol absoluto 99,5% ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) y ácido clorhídrico 1N (HCl), fueron adquiridos de la casa comercial Merck.

## **1.2. ETAPA 2: EVALUACIÓN DE LAS MODIFICACIONES ESTRUCTURALES Y SUPERFICIALES, DISTRIBUCIÓN SUPERFICIAL DE LA FIBRA DE FIQUE Y LA FASE CRISTALINA DEL ÓXIDO DE TITANIO**

Con la finalidad de cumplir este objetivo las fibras modificadas y cationizadas fueron caracterizadas mediante las técnicas espectroscópica: Raman e Infrarroja y

---

<sup>††</sup> medida elegida para poder realizar pruebas de tensión en fibras siguiendo la norma ASTM C1557-14 [18], la cual no especifica la longitud, pero si aclaran que debe ser superior a 3,75 cm por tal razón se eligió una medida mayor a la norma para facilitar el manejo en los ensayos de tensión.

microscópica electrónica de barrido. Estas se llevaron a cabo en los Laboratorios Centrales de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander, sede Guatiguará.

**1.2.1. Espectroscopía infrarroja (IR)** La toma de los espectros infrarrojos de las fibras crudas, cationizadas y modificadas con el nanocompuesto se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo Nicolet iS50 FT-IR, ubicado en el laboratorio 105 del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Se tomaron los espectros infrarrojos de las fibras crudas como blanco para corroborar la acción del pretratamiento, la cationización y la modificación con  $\text{TiO}_2$ . Para la toma de los espectros no fue necesario una preparación de la muestra, ya que el equipo cuenta con ATR.

**1.2.2. Espectroscopía Raman** Para el análisis Raman, se utilizó un Espectrofotómetro LabRAM HR Evolution Raman-HORIBA, ubicado en el laboratorio 203 del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM). Cada una de las muestras se prepararon sobre un portaobjetos colocando un montaje con papel aluminio para disipar el calor recibido, con el fin que la fibra no se dilatara por absorción de calor durante la toma del espectro; para el análisis se tomó fibra cationizada y fibra modificada con el objetivo de confirmar la presencia del óxido de titanio en la fibra y la fase en la que se encuentra las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas.

**1.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y energía dispersada de rayos X (EDS)** Las micrografías electrónicas de barrido se tomaron usando el equipo FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), ubicado en el laboratorio 102 del laboratorio de Microscopía. Este equipo brinda imágenes de alta resolución y trabaja a alto, bajo y vacío extendido ambiental, equipado con un analizador de energía

dispersada de rayos X (EDS). Para la toma de las imágenes fue necesario que las fibras fueran recubiertas con una capa de oro y el EDS realizado a 15 kV. Esta caracterización se realizó con la finalidad de observar los efectos de las variables de síntesis modificadas (temperatura, concentración y tiempo) sobre la morfología de las nanopartículas sintetizadas *in situ*. Además, en la Tabla 2 se recopila las muestras de fibras modificadas seleccionadas para esta evaluación.

*Tabla 2. Parámetros de la síntesis en las muestras seleccionadas para evaluación por SEM.*

<b>Variables</b>	<b>Síntesis Seleccionadas</b>
<i>Efecto de la temperatura</i>	F1: 0,5 ml / 70°C / 1 hora F4: 0,5 ml / 110°C / 1 hora
<i>Efecto de la Concentración</i>	F4: 10 mM (0,5 ml) / 110°C / 1 hora F6: 100 mM (5 ml) / 110°C / 1 hora
<i>Efecto del Tiempo</i>	F1: 0,5 ml / 70°C / 1 hora F7: 0,5 ml / 70°C / 3,5 hora

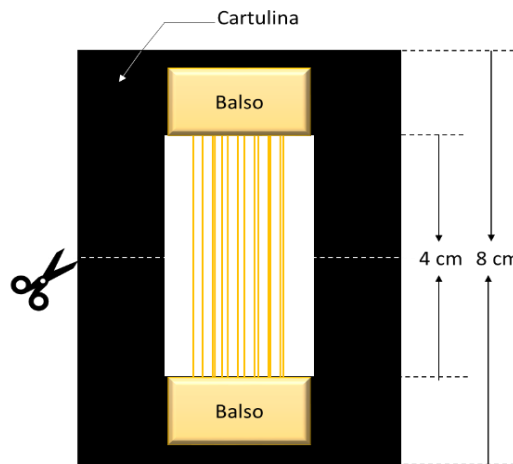
El criterio de selección para la anterior tabla 2 se originó debido a que en las últimas tres síntesis (F10-F11-F12) el desgaste de la fibra fue muy drástico a tal punto que no se podían manipular para los análisis SEM y espectroscopía Raman y por esta razón se tenía un rango más restringido de selección para el análisis de las variables.

### **1.3. ETAPA 3: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FIBRA CRUDA, CATIONIZADA Y MODIFICADA MEDIANTE LA NORMA ASTM C1557-14**

Las pruebas mecánicas se llevaron a cabo en el laboratorio de caracterización de materiales de la escuela de Ingeniería mecánica de la Universidad Industrial de Santander, sede central. Esta evaluación se realizó siguiendo el método ASTM C1557-14 [18] con el equipo Bionix Servohydraulic Test System, provisto con mordazas neumáticas y una celda de carga de **25 kN**. La velocidad de desplazamiento de las mordazas durante las pruebas fue de **0,1 mm/s**. Se

prepararon probetas<sup>‡</sup> divididas en tres tipos de fibras (Cruda, cationizada y modificadas con la síntesis F4). En cuanto a la longitud de la fibra, según la norma el mínimo a ensayar es de **3,75 cm**, este valor puede ajustarse a las condiciones particulares de cada tipo de fibra, siempre y cuando se reporte en el trabajo. Para nuestras probetas la longitud seleccionada fue de **8 cm**, para el ensayo la longitud inicial de carga fue de **4 cm**, debido a que la longitud restante hace parte de la probeta, pero no están expuestos a la fuerza aplicada. Además, antes de iniciar el ensayo de tensión se debe cortar la cartulina como se indica en la Figura 3, con el fin de que esta no intervenga sobre la carga aplicada a la fibra.

*Figura 3. Montaje de la probeta para la evaluación de las propiedades mecánicas*



Para hallar el esfuerzo es necesario conocer la sección transversal (área de la fibra), para esto fue necesario colocar varias fibras, de los tres tipos mencionados anteriormente, de forma perpendicular en un montaje hecho en resina (ver ANEXO H). Enseguida se llevó a cabo una preparación de tipo metalográfico, esto con el fin de lograr una superficie de mínima rugosidad, luego se tomaron las micrografías con un microscopio óptico con cámara fotográfica, obteniendo imágenes a 400X de la sección transversal de la fibra (ANEXO A). Posteriormente, se hizo un análisis de imagen el cual permitió encontrar el área por medio del conteo de pixeles, ya que

<sup>‡</sup> Cada probeta tenía grupos de 20 fibras.

asumir el área de la fibra constante y de sección circular a lo largo de ella es impreciso como se aprecia en las micrografías del ANEXO A.

## CALCULOS DE LA RESISTENCIA A LA TENSIÓN

**Resistencia a la tensión:** se define como la relación entre la fuerza aplicada y el área transversal inicial del material que soporta dicha fuerza.

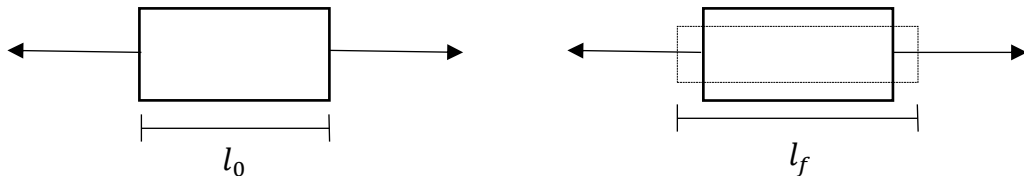
$$\sigma_t = \frac{F_f}{A} \quad \text{Donde: } \sigma_t = \text{tensión [MPa]}$$

$$F_f = \text{Fuerza o carga aplicada [N]}$$

$$A = \text{área transversal [mm}^2\text{]}$$

**Deformación axial:** surge al aplicar una fuerza externa de tensión al material, este se deforma alargándose en el sentido de la fuerza, al tiempo que el área transversal de la misma disminuye.

*Figura 4. Esquema de la fuerza unidireccional aplicada durante el ensayo de tensión a una probeta*



$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Donde: } \Delta l = l_f - l_0 = \text{Delta de deformación [mm]}$$

$$l_0 = \text{Longitud inicial de la probeta [mm]}$$

**Módulo de Young o Módulo de elasticidad:** es la pendiente de la línea recta que se forma en la zona elástica de la curva.

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad \text{Donde: } \Delta \sigma = \text{Delta de Resistencia a la tensión.}$$

$$\Delta \varepsilon = \text{Delta deformación}$$

## 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1. CATIONIZACIÓN DE LA FIBRA DE FIQUE

En la cationización, la función del agente ácido HCl al 5% es hidrolizar la hemicelulosa en azúcares solubles en agua, y la base NaOH al 6% produce un hinchamiento permitiendo un aumento en el área superficial y disminuyendo su grado de polimerización, causando separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos [19].

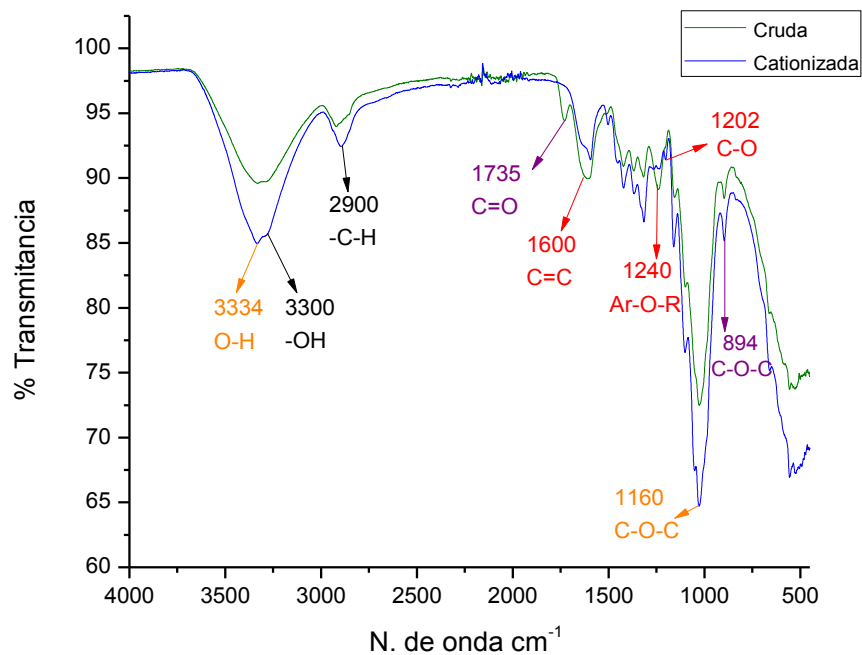
Para poder observar los cambios estructurales en los grupos funcionales de la superficie de la fibra que produjo la cationización es necesario hacer una comparación de los espectros FTIR de la fibra cruda y cationizada, para esto, se debe conocer la composición de la fibra de fique, la cual es: celulosa (63 % en peso), hemicelulosa (17,5 % en peso), lignina (14,5%) y pectinas (5% en peso) [9]. El espectro infrarrojo de la fibra cruda (Figura 5) muestra los picos de los grupos funcionales característicos de la celulosa de color naranja, hemicelulosa de color morado y la lignina de color rojo. Para el caso de la lignina, los principales grupos funcionales de la lignina incluyen hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos (ANEXO D - Tabla. 3-D) [24]. En el espectro de la Figura 5 se observa la banda del O-H observada en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , la región aromática en las bandas de la región de  $1503$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento esquelético del grupo aromático ( $\text{C} = \text{C}$ ) y  $1202\text{ cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento C-O de fenoles, usualmente el pico  $1240\text{ cm}^{-1}$  representa un éter aromático. Estas bandas son atribuidas a los picos característicos de los grupos funcionales que conforman la estructura general de la lignina, valores que coinciden con los presentados por Senthivelan en 2017 [25] y Gañan en 2002 [9].

Para la celulosa el enlace glucosídico y el anillo de la glucosa son responsables del pico de vibración de  $1160\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C) y la banda de hidrógeno intermolecular de estiramiento O-H está representada por el pico  $3334\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas representan usualmente los grupos funcionales más representativos de la celulosa

(Anexo D - Tabla. 2-D), valores aproximados a Nikonenko et al. en 2000 [26] y Salmén en 2009 [27], de igual forma presenta un amplio estiramiento O-H observado en 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

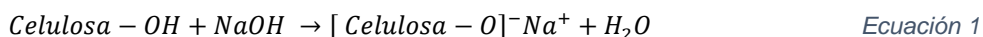
Para el caso de la hemicelulosa la banda de 1735  $\text{cm}^{-1}$  atribuido al estiramiento de ácidos carboxílicos C=O saturado, valor que coincide con el presentado en Gañan y Mondragón en 2002 [9] y el estiramiento asimétrico 894  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) es característico de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos, estos valores coinciden con los presentados por Peng et al. en 2010 [28] y Wu et al. en 2017 [29]. En el ANEXO D se encuentra más información de las bandas IR de la Figura 5.

Figura 5. Espectro FTIR de fibras de fique crudas y fibras de fique cationizada.



En la Figura 5 se puede apreciar un aumento en la intensidad de las vibraciones en la región de 3300  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo hidroxilo, este aumento podría indicar que la fibra se encuentra dispuesta para el acoplamiento de los iones del titanio sobre la fibra de fique, el fin de la cationización es cargar la celulosa electrostáticamente para que este reciba los iones metálicos provenientes del

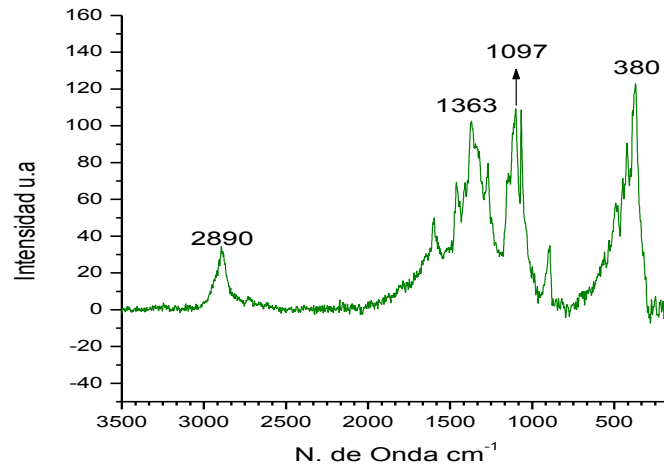
precursor [15], la posible reacción para la cationización se observa en la ecuación 1. La matriz celulósica proporciona el lugar adecuado para el crecimiento de las NPs y por tanto se debe garantizar la mayor eliminación de la lignina y hemicelulosa de las fibras de fique. Con la desaparición de las bandas 1240,1202 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a los picos característicos de la lignina y la disminución en la banda 1735  $\text{cm}^{-1}$  característico de la hemicelulosa como se observa en la Figura 5, se confirma la cationización realizada, y se puede concluir que la estructura de la celulosa no sufre alteraciones, pero si queda en su mayoría al descubierto para la modificación con las NPs.



La espectroscopía infrarroja y Raman, se originan de transiciones energéticas vibracionales y rotacionales moleculares de la materia al verse expuesta por un haz de energía [30-31], la única diferencia es la longitud de onda. Los espectros infrarrojo y Raman de una misma especie pueden ser muy parecidos pero algunos grupos funcionales son activos o no en infrarrojo y otros grupos lo son en Raman, esto las hace complementarias más no competitivas [31]. La ventaja de los espectros Raman respecto a los infrarrojos se debe a que es posible obtener información acerca de cadenas poliméricas [32-33]. A pesar de esto, la técnica tiene impedimentos debido a la interferencia de fluorescencia del fique o de impurezas como resultado de la alta energía del láser utilizado.

En la Figura 6 se identifican los picos característicos para la celulosa II, la cual se puede obtener por medio de dos métodos; el primero es por regeneración que consiste en introducir la celulosa I (presente en la naturaleza) en un disolvente seguido de una disolución de agua y la segunda es la mercerización, esta utiliza agentes como NaOH para retirar elementos de hinchamiento (Lignina y hemicelulosa) [34]. Las bandas características mostradas en la Figura 6 confirma la presencia de celulosa II obtenida a partir de fibra de fique por medio de la Cationización Ácido/Base.

Figura 6 Espectroscopía Raman de la fibra cationizada (Celulosa)



A continuación, se muestra una tabla comparativa de resultados de diferentes autores y las bandas obtenidas de la Figura 6.

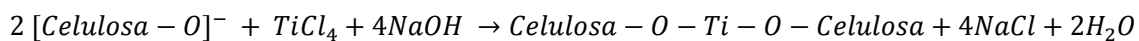
Tabla 3. Bandas características de la celulosa en Espectroscopía Raman

<b>ESTIRAMIENTO</b>	<b>GRUPO FUNCIONAL</b>	<b>RANGO (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>VIBRACIÓN MOSTRADA</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>
CCC	Anillo simétrico	300-600	380	[35]
COC	Enlace O-Glucosídico asimétrico	1092-1096	1097	[36]
CH <sub>2</sub>	Estiramiento de CH <sub>2</sub>	1360-1367	1363	
CH <sub>2</sub>	Estiramiento de CH <sub>2</sub>	2891-2900	2890	[36], [32]

## 2.2. SÍNTESIS *IN SITU* DEL BIONANOCOMPOSITO

La síntesis *in situ* se inició mediante la adsorción de iones metálicos sobre la superficie de la celulosa modificadas catiónicamente (ANEXO E-2). En este proceso el intercambio de los iones de sodio con iones provenientes del metal de transición, para nuestro caso el titanio. Posteriormente cuando las fibras de fique

absorben los iones  $Ti^{+4}$ , este ion interactúa con los iones  $OH^-$  presentes en la solución de etanol (ANEXO E-3) [21-22-23]. A continuación, se muestra la posible reacción de la síntesis *in situ*.



*Ecuación 2*

Finalmente se forman las NPs de  $TiO_2$  al agregar el agente reductor (NaOH) (ANEXO E-4), evidenciándose por la turbidez de una solución heterogénea de color blanco como se aprecia en la Figura 7.

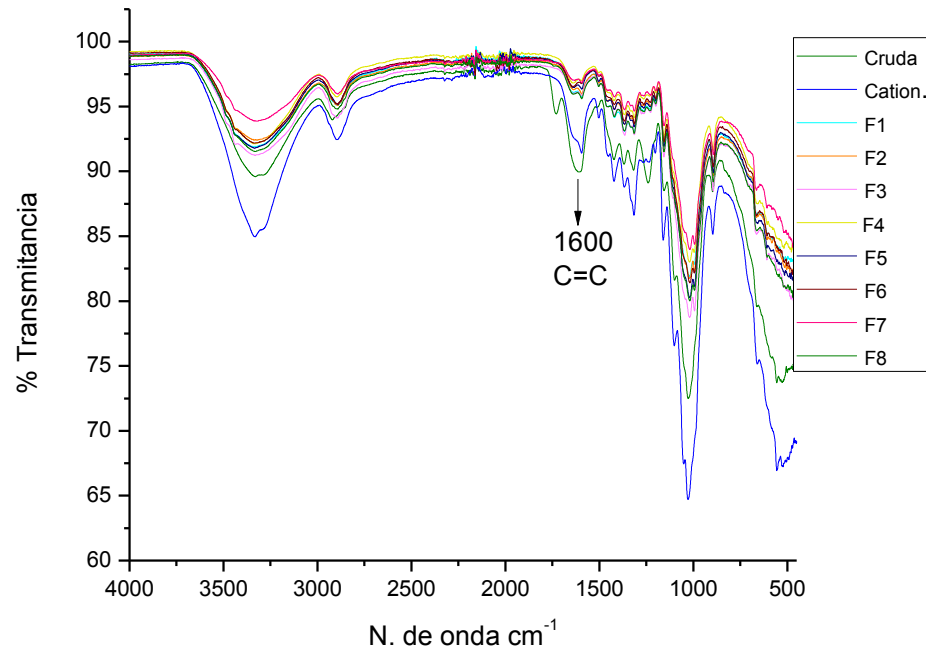
*Figura 7. Formación de NPs de  $TiO_2$*



En la Figura 8 se muestra la comparación entre espectros FTIR de la fibra cruda, cationizada y modificada, aunque hay una disminución de la banda  $3300\text{ cm}^{-1}$  referente a los  $-OH$  de las fibras modificadas, aun no se observan cambios de la estructura celulósica, por lo tanto, no se puede indicar la existencia de enlaces de  $TiO_2$  sobre las fibras de fique. El único pico eliminado durante la modificación de la fibra con las NPs se encuentra en la región aromática en  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento esquelético del grupo aromático ( $C = C$ ) de la

lignina, esto es debido a que, durante la síntesis de las NPs se utiliza NaOH en la reducción, agente que también causa la separación de las uniones estructurales entre la lignina durante la cationización.

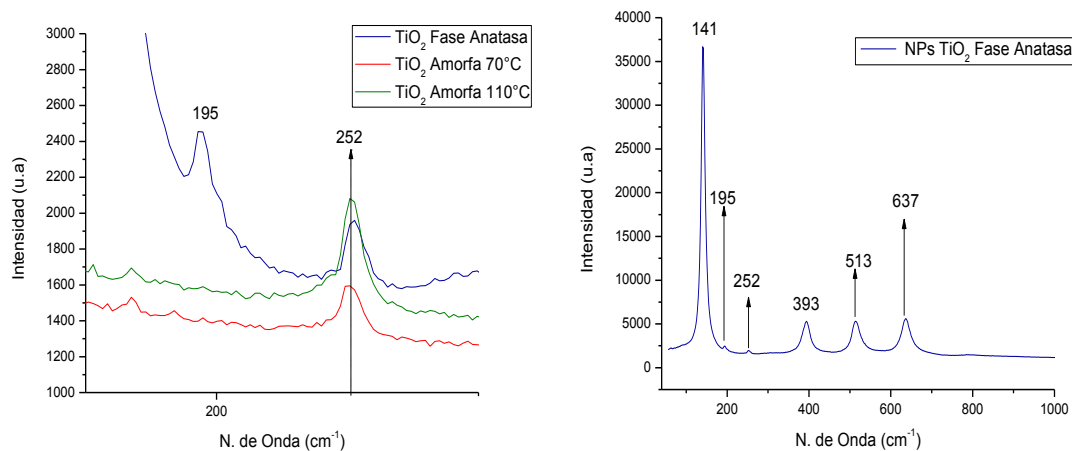
Figura 8 Espectro FTIR de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizada y modificadas.



Para la identificación de la fase de las NPs sintetizadas, fue necesario tomar el espectro Raman de nanopartículas de óxido de titanio comerciales Degussa en fase Anatasa (Figura 9b) (blanco) con un tamaño promedio de 18 nm para ser comparado con el tomado a nuestras NPs. Al compararla, se indica una fase amorfa para la síntesis realizada, y era de esperarse, ya que la literatura reporta que a unas temperaturas entre 300° C y 500° C de calcinación se obtiene fase Anatasa [37], en este caso por ser una síntesis *in situ* y tener como soporte una fibra natural no se llegaría a tales temperaturas, por lo tanto, las NPs de óxido de titanio tienen una estructura amorfa.

De igual manera, se confirma la fase Anatasa de las NPs comerciales de Degussa, debido a que los picos característicos:  $143\text{ cm}^{-1}$ ,  $403\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  y  $642\text{ cm}^{-1}$  reportados en la literatura [10] son parecidos a la Figura 9b. La Figura 9a identifica un pico en común entre la fase anatasa y la amorfa que será de interés para este estudio ( $252\text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 9 (a) Espectro NPs  $\text{TiO}_2$  comercial, espectro de NPs modificadas a  $70^\circ\text{C}$  y a  $110^\circ$  y (b) Espectro obtenido de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  comercial Degussa.



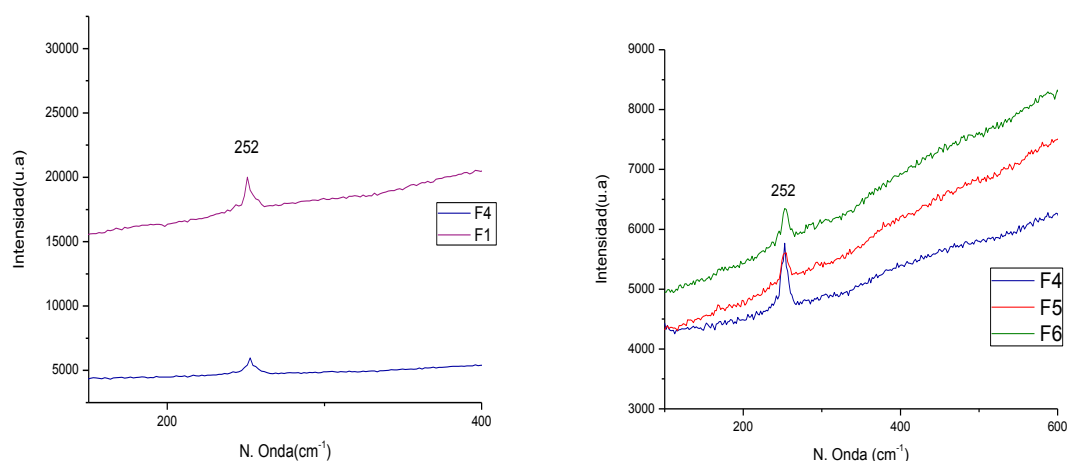
En forma general los resultados permiten establecer una fase amorfa cuyo pico de seguimiento es de  $252\text{ cm}^{-1}$ , presente en conjunto con las NPs Comerciales y modificadas.

### 2.3. EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES (TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN DEL PRECURSOR Y TIEMPO DE INMERSIÓN DE LAS FIBRAS EN EL PRECURSOR).

2.3.1. **Efecto de la temperatura** Los espectros Raman (Figura 10) de las fibras modificadas permiten ver el efecto de las variables de la matriz experimental en el proceso de síntesis de las nanopartículas de óxido de Titanio. El efecto de la temperatura es bastante importante en la síntesis de las NPs, ya que esta depende

que se formen o no, por esto se debe definir de las dos temperaturas utilizadas cual proporciona las mejores condiciones para el crecimiento de las NPs. Un caso particular con el material de soporte (fique) es que presenta fluorescencia y esto esconde los picos característicos de la muestra, pero deja en evidencia el de seguimiento.

Figura 10 (a) Espectro Raman de síntesis de F1 a 70°C y F4 a 110°C y (b) Espectro Raman concentración de 0,5 ml, 2,5 ml, 5 ml

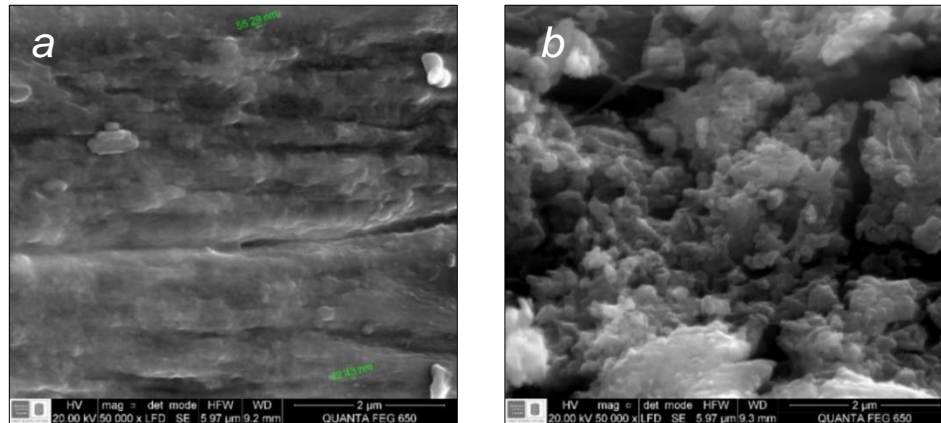


Se puede observar en la Figura 10 que el pico de 252 cm<sup>-1</sup> se encuentra en las síntesis, de manera tal, que la temperatura favorable es de 110°C puesto que a esta temperatura la fluorescencia del fique disminuye como se evidencia en F4, debido a que la superficie presenta un mejor recubrimiento.

De igual manera el análisis SEM confirma que para la síntesis F4 temperatura de 110 °C, existe un recubrimiento homogéneo como se puede apreciar en la Figura 11. Lo anterior corrobora la deposición del óxido de titanio en la superficie de las fibras de fique. La Figura 11a demuestra que a una temperatura de 70°C el recubrimiento no es homogéneo y se puede ver partes de la fibra sin presencia de NPs, aunque no es mayoritaria esta ausencia. Por lo contrario, en la Figura 11b se observa que la síntesis F4 a temperatura de 110 °C proporciona un recubrimiento

homogéneo. Lo que se infiere que para la síntesis *in situ* de NPs de TiO<sub>2</sub>, la temperatura idónea es de 110°C.

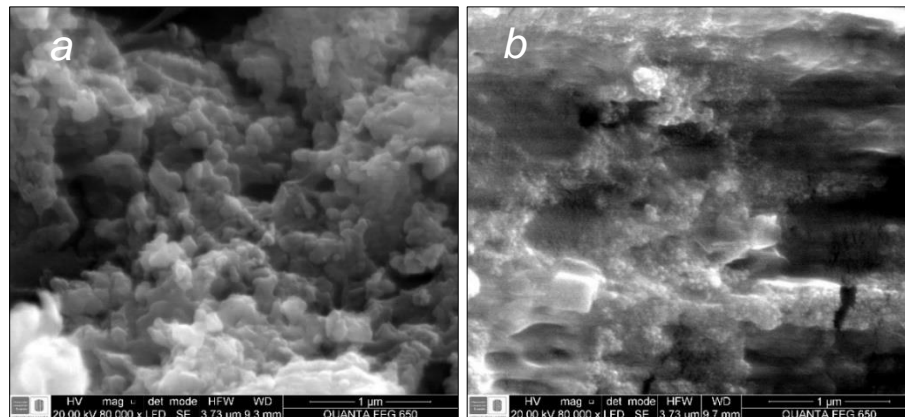
Figura 11 Micrografías SEM a 50000 x magnificaciones. (a) F1 a 70°Cy (b) F4 a 110°C



**2.3.2. Efecto de la concentración** En la Figura 12 b, una concentración de 5 ml (síntesis F6) se observa un escaso recubrimiento de NPs (1,81%), esto es debido a que las NPs de TiO<sub>2</sub> tienden a formar aglomerados [38-17], consecuentemente, estas tienden a precipitarse. Contrario a lo observado en la Figura 12 a que se encuentra a una concentración de 10 mM (F4) donde se ve un mayor recubrimiento (17,75%) y mejor distribución de NPs de TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, a una concentración de 10mM existe un mejor recubrimiento.

Lo anterior también es confirmado por lo observado en la Figura 12b, ya que la concentración óptima para la síntesis es la de **10 mM** puesto que disminuye la fluorescencia del fíque, y por tanto a menor fluorescencia existe un mayor recubrimiento de la superficie.

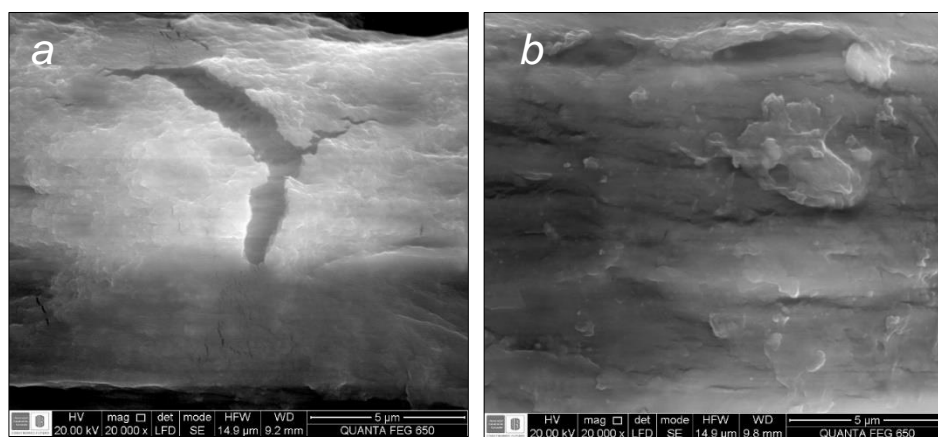
Figura 12. Micrografías SEM a 80000 x magnificaciones. (a) F4 a 0,5 ml y (b) F6 a 5 ml



### 2.3.3. Efecto del tiempo del tiempo de inmersión de las fibras en el precursor

En la Figura 13, se observa que a un menor tiempo de contacto con el precursor se aumenta moderadamente la cobertura de la fibra con las NPs, por lo tanto, se aumentó la cantidad de  $\text{TiO}_2$  retenida por las fibras de celulosa (ANEXO F). Por ejemplo, comparando F1 y F7, de 1 y 3,5 h, con un porcentaje de  $\text{TiO}_2$  retenido en las fibras pasó de 6,76% a 1.09% respectivamente (ANEXO F). Por lo tanto, se concluye que el tiempo no es una variable relevante para la formación de NPs de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la fibra.

Figura 13. Micrografía SEM a 20000 x magnificaciones. (a) F1 a 1 hora y (b) F7 a 3,5 horas



## 2.4. EVALUACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS

En esta sección se reportan los resultados de la resistencia a la tensión ( $\sigma$ ), la deformación en la carga máxima a la tensión ( $\epsilon$ ) y el módulo de elasticidad ( $E$ ) de la fibra cruda, cationizada y modificada (F4). El procedimiento se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM 1557-14 [18]. En la Tabla 4. se encuentran los resultados promedios obtenidos, y en el ANEXO G se muestran la gráfica esfuerzo vs deformación.

En general los resultados para la resistencia máxima a la tensión obtenidos en el presente estudio fueron más altos que los reportados por Gañan (2004) [3] y Galvis (2013) [41]. La diferencia en los resultados se debe al método utilizado para hallar el área promedio que se desarrolló mediante tratamiento de conteo de pixeles mencionado anteriormente, por tal motivo, los autores reportan un área promedio de **0,16 mm<sup>2</sup>** y al ser esta inversamente proporcional a la resistencia a la tensión el máximo valor reportado es de **400 MPa**, Al tomar el valor de área de Gañan y Galvis, la resistencia promedio para los valores obtenidos sería de **425 MPa** valor cercano al que ellos reportan y de esta manera se puede confirmar que la diferencia se encuentra en las áreas.

*Tabla 4. Propiedades mecánicas de las fibras de Fique crudas, fibras de Fique cationizadas y fibras modificadas.*

	Cruda	Cationizada	Modificadas
Resistencia a la Tensión Máx. ( $\sigma$ ) [Mpa]	1453,64	898,19	1495,86
Error estándar	24,11	44,44	33,3
Porcentaje de elongación a la fractura ( $\epsilon$ )	5,54%	4,53%	4,56%
Error estándar	0,00041	0,0016	0,0027
Módulo de Young ( $E$ ) [Gpa]	27,506	18,029	29,104
Error estándar	2,508	9,008	1,06
Área transversal mm <sup>2</sup>	0,005855	0,005222	0,003397

De la tabla anterior se infiere que la resistencia a la tracción en fibra cationizada disminuyó en un 38,21, % con respecto a la cruda debido a que esta fue sometida a tratamientos químicos que eliminaron los agentes que le brindan soporte como la

hemicelulosa. Sin embargo, la resistencia de la fibra modificada es recuperada cuando se realizó el proceso de síntesis y esta aumentó en un 66,54% con respecto a la fibra cationizada; de pasar de una resistencia promedio de **1453,64** a **898,19 MPa** y, por tanto, es importante investigar otro método de cationización o analizar con más detenidamente las variables que influyen sobre este, pero con el objetivo de obtener una celulosa cationizada. Por otra parte, a medida que se aplicaron los tratamientos de cationización y síntesis, se produjo una reducción en el área transversal de las fibras hasta un 42% para las fibras modificadas, Esto se debe a la acción de tratamientos químicos realizados.

La segunda propiedad medida fue el porcentaje de elongación en el punto máximo de ruptura, para el cual están reportados valores entre un 7,8 % [1] y un 4,96 % en fibra cruda [2], Se obtuvo el valor 5,54% para fibra cruda y se encuentra en el rango reportado, además se puede inferir que estas variaciones son causadas según el origen de la misma fibra es decir de la región donde se cultiva que en este caso es de Santander. El porcentaje de elongación tuvo una disminución de 18,2 % con la cationizada y esto se le puede atribuir a pérdida de lignina (goma natural que se encarga de unir toda la estructura lignocelulósica), y otros componentes que le brindan flexibilidad a la fibra. Finalmente, el módulo de elasticidad presentó un aumento en la fibra modificada, recupera la rigidez que había perdido con la cationización inclusive se aumentó en un 5,8% con respecto a la cruda.

### 3. CONCLUSIONES

Se realizó la deposición de nanopartículas de óxido de titanio en la superficie de fibras de fique. El injerto de iones de sodio en la superficie de la fibra celulósica produjo cargas catiónicas, permitiendo el depósito del ion  $Ti^{+}$ , la nucleación y el crecimiento de nanopartículas de óxido de titanio.

Se pudo obtener hasta un 17,75% de  $TiO_2$  sobre la celulosa (F4), para esto la síntesis se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura de  $110^{\circ}C$ , concentración de 0,5 ml de tetracloruro de titanio, y un tiempo de inmersión de las fibras en el precursor de 1 hora.

Mediante espectroscopía Raman se logró establecer que las nanopartículas sintetizadas poseen una fase amorfa, adicionalmente, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo comprobar que las NPs tienen un tamaño promedio de 55 nm.

El desempeño mecánico de las fibras a tensión mejoró hasta un 3% con la modificación superficial lograda con la síntesis de NPs, sin embargo, la cationización previa a la síntesis de las nanopartículas afectó sus propiedades iniciales, impidiendo una mejora más notoria de dichas propiedades.

#### 4. RECOMENDACIONES

Investigar la influencia que tiene la cationización ácido-base, porque es la principal influencia en reducir el área transversal de la fibra y, por ende, afectar las propiedades mecánicas. Se recomienda probar con diferentes concentraciones y proporciones y tiempo de exposición de la fibra entre los dos compuestos químicos y de esta manera llegar a obtener a partir de diferentes compuestos lignocelulósicos una celulosa pura para el proceso de síntesis y otros métodos de cationización.

Se recomienda no trabajar con un tiempo de inmersión de las fibras en el precursor alto ya que se evidencia un desgaste de la fibra con respecto a las síntesis de mayor temperatura, por esto se debe seguir la ruta de síntesis con menor tiempo variando los rangos de temperatura ya que se atribuyó ser la variable que mayor influencia tiene en el proceso de síntesis *in situ*.

Se puede abrir una nueva línea de investigación de los bionanomateriales TiO<sub>2</sub>/fique, en este trabajo se investigó como un posible material de refuerzo para futuras investigaciones, y crear así el material compuesto utilizando una matriz de forma que el Biocomposito se adapte a esta, pero también puede ser introducido como material para pruebas de actividad fotocatalíticas, antibacterial y pigmentación, entre otros.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHANDRASHEKHAR, M. y GANGULI, Ranjan. Damage assessment of composite plate structures with material and measurement uncertainty. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2016, vol. 75, p. 75-93.
- [2] SOLER, A. I. C. Composite materials: An opportunity to be exploited in the construction sector. *Reinforced Plastics*, 2017, 61(3), 176–178.
- [3] GAÑAN, P. y MONDRAGON, I. Fique fiber-reinforced polyester composites: effects of fiber surface treatments on mechanical behavior. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, no 9, p. 3121-3128.
- [4] GÓMEZ, Pedro y SANCHEZ, Clément. *Functional Hybrid Materials*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3-527-30484-3
- [5] OVALLE, Sergio; BLANCO-TIRADO, Cristian y COMBARIZA, Marianny. Síntesis *in situ* de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. *Revista Colombiana de Química*, 2013, vol. 42, no 1, p. 30.
- [6] Guía ambiental del subsector fiquero. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición, Bogotá D.C. 2006. ISBN 958-97785-3-4
- [7] ORTIZ, Paola, et al. Síntesis *in situ* de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en fibras de fique y su uso en la degradación de colorantes. *Revista Colombiana de Materiales*. (20014) no 5, p. 152-158.
- [8] CASTELLANOS, L. J., et al. *In situ* synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no 6, p. 1933-1943.

- [9] GAÑÁN, Piedad y MONDRAGON, Iñaki. Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 2002, vol. 23, no 3, p. 383-394.
- [10] HE, Junhui; KUNITAKE, Toyoki y NAKAO, Aiko. Facile *in situ* synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no 23, p. 4401-4406
- [11] KLEMM, Dieter, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no 22, p. 3358-3393.
- [12] ZENG, Jian, et al. TiO<sub>2</sub> immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no 17, p. 7806-7811.
- [13] MATIJEVIĆ, Egon; BUDNIK, Michael y MEITES, Louis. Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, vol. 61, no 2, p. 302-311.
- [14] CHEN, Xiaobo y MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev*, 2007, vol. 107, no 7, p. 2891-2959.
- [15] DONG, By Hong y HINESTROZA, Juan P. Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: electrostatic assembly and *in situ* synthesis. *ACS applied materials & interfaces*, 2009, vol. 1, no 4, p. 797-803.
- [16] CHACÓN-PATIÑO, Martha L., et al. Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, 2013, vol. 15, no 10, p. 2920-2928.

- [17] MARQUES, Paula AAP; TRINDADE, Tito y NETO, Carlos Pascoal. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Composites Science and Technology*, 2006, vol. 66, no 7, p. 1038-1044.
- [18] Norma ASTM C1557 – 14, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers
- [19] CUERVO, Laura; FOLCH, Jorge Luis; QUIROZ, Rosa Estela. Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *BioTecnología*, 2009, vol. 13, no 3, p. 11-25
- [20] MESA, Edicson. Tratamiento químico y caracterización de fibras naturales de yute y fique como agentes de refuerzo de poliuretano. Universidad Industrial de Santander. 2016.
- [21] CHAUHAN, Indu y MOHANTY, Paritosh. *In situ* decoration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface of cellulose fibers and study of their photocatalytic and antibacterial activities. *Cellulose*, 2015, vol. 22, no 1, p. 507-519.
- [22] OSKAM, Gerko, et al. The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no 8, p. 1734-1738.
- [23] XIA, J. H.; HSU, Chin Tsau y QIN, D. D. Cotton fibers nano-TiO<sub>2</sub> composites prepared by as-assembly process and the photocatalytic activities. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no 12, p. 3943-3946.
- [24] MARTÍNEZ RINCÓN, José María y LORA SILVA, Electo Eduardo. Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad. Bogotá: José María Rincón Martínez, Electo Eduardo Silva Lora, 2015. p.142. ISBN 978-958-58880-0-5
- [25] SENTHILVELAN, T.; KANAGARAJ, J. y PANDA, Rames C. Enhanced Biodegradation of Lignin by Laccase through HOBT Mediator: Mechanistic Studies

Supported by FTIR and GCMS Studies. *Environmental Processes*, 2017, vol. 4, no 1, p. 201-217.

[26] NIKONENKO, Nataliya A., et al. Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution. *Biopolymers*, 2000, vol. 57, no 4, p. 257-262.

[27] SALMÉN, Lennart y BERGSTRÖM, Elina. Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR. *Cellulose*, 2009, vol. 16, no 6, p. 975.

[28] PENG, Feng, et al. Fractional study of alkali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009, vol. 58, no 3, p. 1768-1776.

[29] WU, Shuping, et al. Ternary carboxymethyl chitosan-hemicellulose-nanosized TiO<sub>2</sub> composite as effective adsorbent for removal of heavy metal contaminants from water. *Fibers and Polymers*, 2017, vol. 18, no 1, p. 22-32.

[30] YADAV, Lal Dhar Singh. *Organic spectroscopy*. Allahabad: Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 978-1-4020-2575-4

[31] SKOOG, Douglas Arvid, et al. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill Interamericana de España, 2001.

[32] KAVKLER, Katja; DEMŠAR, Andrej. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, vol. 78, no 2, p. 740-746.

[33] CAO, Yu, et al. A Raman-scattering study on the net orientation of biomacromolecules in the outer epidermal walls of mature wheat stems (*Triticum aestivum*). *Annals of botany*, 2006, vol. 97, no 6, p. 1091-1094.

[34] O'SULLIVAN, Antoinette C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 1997, vol. 4, no 3, p. 173-207.

[35] AGARWAL, Umesh P.; REINER, Richard S. y RALPH, Sally A. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose*, 2010, vol. 17, no 4, p. 721-733.

[36] EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W. y WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1997, vol. 53, no 13, p. 2383-2392.

[37] JUSTH, Nóra, et al. Photocatalytic C 60-amorphous TiO 2 composites prepared by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 419, p. 497-502.

[38] MOSQUERA, Estefanía, et al. Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista Politécnica*, 2015, vol. 36, no 3, p. 7.

[39] MCMURRY, John. *Química orgánica*. Cengage Learning Editores, 2012.p.425 ISBN 978-607481349-13

[40] TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. *Fisiología vegetal*. Universitat Jaume I, 2006. ISBN 978-84-8021-601-2

[41] GALVIS, Sandra. Análisis de la resistencia a compresión y flexión del concreto modificado con fibra de fique. *Ingenierías*, 2013, vol. 16, no 61, p. 27.

## BIBLIOGRAFÍA

AGARWAL, Umesh P.; REINER, Richard S. y RALPH, Sally A. Cellulose I crystallinity determination using FT-Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose*, 2010, vol. 17, no 4, p. 721-733.

CAO, Yu, et al. A Raman-scattering study on the net orientation of biomacromolecules in the outer epidermal walls of mature wheat stems (*Triticum aestivum*). *Annals of botany*, 2006, vol. 97, no 6, p. 1091-1094.

CASTELLANOS, L. J., et al. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no 6, p. 1933-1943.

CHACÓN-PATIÑO, Martha L., et al. Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, 2013, vol. 15, no 10, p. 2920-2928.

CHANDRASHEKHAR, M. y GANGULI, Ranjan. Damage assessment of composite plate structures with material and measurement uncertainty. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2016, vol. 75, p. 75-93.

CHAUHAN, Indu y MOHANTY, Paritosh. In situ decoration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface of cellulose fibers and study of their photocatalytic and antibacterial activities. *Cellulose*, 2015, vol. 22, no 1, p. 507-519.

CHEN, Xiaobo y MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, no 7, p. 2891-2959.

CUERVO, Laura; FOLCH, Jorge Luis; QUIROZ, Rosa Estela. Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *BioTecnología*, 2009, vol. 13, no 3, p. 11-25

DONG, By Hong y HINESTROZA, Juan P. Metal nanoparticles on natural cellulose fibers: electrostatic assembly and in situ synthesis. *ACS applied materials & interfaces*, 2009, vol. 1, no 4, p. 797-803.

EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W. y WEBSTER, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1997, vol. 53, no 13, p. 2383-2392.

GALVIS, Sandra. Análisis de la resistencia a compresión y flexión del concreto modificado con fibra de fique. *Ingenierías*, 2013, vol. 16, no 61, p. 27.

GAÑÁN, P. y MONDRAGON, I. Fique fiber-reinforced polyester composites: effects of fiber surface treatments on mechanical behavior. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, no 9, p. 3121-3128.

GAÑÁN, Piedad y MONDRAGON, Iñaki. Surface modification of fique fibers. Effect on their physico-mechanical properties. *Polymer Composites*, 2002, vol. 23, no 3, p. 383-394.

GÓMEZ, Pedro y SANCHEZ, Clément. *Functional Hybrid Materials*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3-527-30484-3

Guía ambiental del subsector fiquero. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Departamento Nacional de Planeación. Segunda Edición, Bogotá D.C. 2006. ISBN 958-97785-3-4

HE, Junhui; KUNITAKE, Toyoki y NAKAO, Aiko. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no 23, p. 4401-4406

JUSTH, Nóra, et al. Photocatalytic C 60-amorphous TiO 2 composites prepared by atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 419, p. 497-502.

KAVKLER, Katja; DEMŠAR, Andrej. Examination of cellulose textile fibres in historical objects by micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, vol. 78, no 2, p. 740-746.

KLEMM, Dieter, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no 22, p. 3358-3393.

MARQUES, Paula AAP; TRINDADE, Tito y NETO, Carlos Pascoal. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Composites Science and Technology*, 2006, vol. 66, no 7, p. 1038-1044.

MARTÍNEZ RINCÓN, José María y LORA SILVA, Electro Eduardo. *Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad*. Bogotá: José María Rincón Martínez, Electro Eduardo Silva Lora, 2015. p.142. ISBN 978-958-58880-0-5

MATIJEVIĆ, Egon; BUDNIK, Michael y MEITES, Louis. Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, vol. 61, no 2, p. 302-311.

MCMURRY, John. *Química orgánica*. Cengage Learning Editores, 2012.p.425 ISBN 978-607481349-13

MESA, Edicson. *Tratamiento químico y caracterización de fibras naturales de yute y fique como agentes de refuerzo de poliuretano*. Universidad Industrial de Santander. 2016.

MOSQUERA, Estefanía, et al. Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista Politécnica*, 2015, vol. 36, no 3, p. 7.

NIKONENKO, Nataliya A., et al. Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution. *Biopolymers*, 2000, vol. 57, no 4, p. 257-262.

Norma ASTM C1557 – 14, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers

ORTIZ, Paola, et al. Síntesis in situ de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en fibras de fique y su uso en la degradación de colorantes. *Revista Colombiana de Materiales*. (20014) no 5, p. 152-158.

OSKAM, Gerko, et al. The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no 8, p. 1734-1738.

O'SULLIVAN, Antoinette C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 1997, vol. 4, no 3, p. 173-207.

OVALLE, Sergio; BLANCO-TIRADO, Cristian y COMBARIZA, Marianny. Síntesis in situ de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. *Revista Colombiana de Química*, 2013, vol. 42, no 1, p. 30.

PENG, Feng, et al. Fractional study of alkali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009, vol. 58, no 3, p. 1768-1776.

SALMÉN, Lennart y BERGSTRÖM, Elina. Cellulose structural arrangement in relation to spectral changes in tensile loading FTIR. *Cellulose*, 2009, vol. 16, no 6, p. 975.

SENTHILVELAN, T.; KANAGARAJ, J. y PANDA, Rames C. Enhanced Biodegradation of Lignin by Laccase through HOBt Mediator: Mechanistic Studies

Supported by FTIR and GCMS Studies. *Environmental Processes*, 2017, vol. 4, no 1, p. 201-217.

SKOOG, Douglas Arvid, et al. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill Interamericana de España, 2001.

SOLER, A. I. C. Composite materials: An opportunity to be exploited in the construction sector. *Reinforced Plastics*, 2017, 61(3), 176–178.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. *Fisiología vegetal*. Universitat Jaume I, 2006. ISBN 978-84-8021-601-2

WU, Shuping, et al. Ternary carboxymethyl chitosan-hemicellulose-nanosized TiO<sub>2</sub> composite as effective adsorbent for removal of heavy metal contaminants from water. *Fibers and Polymers*, 2017, vol. 18, no 1, p. 22-32.

XIA, J. H.; HSU, Chin Tsau y QIN, D. D. Cotton fibers nano-TiO<sub>2</sub> composites prepared by as-assembly process and the photocatalytic activities. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no 12, p. 3943-3946.

YADAV, Lal Dhar Singh. *Organic spectroscopy*. Allahabad: Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 978-1-4020-2575-4

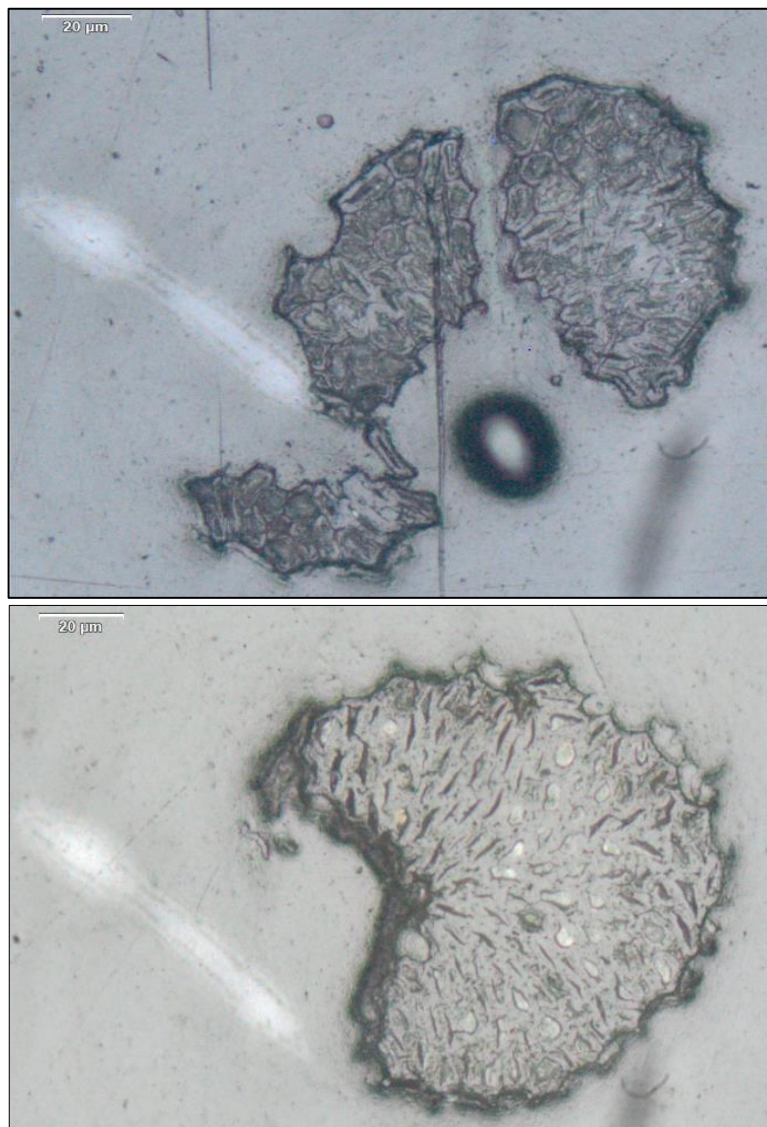
ZENG, Jian, et al. TiO<sub>2</sub> immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no 17, p. 7806-7811.

## ANEXOS

### **ANEXO A. MICROGRAFÍAS DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA FIBRA**

Se muestran dos imágenes por cada tipo de fibra para ver que la forma no es totalmente redonda y tampoco sigue un patrón, es decir cada fibra tiene su propio perfil distintivo y por esto se muestran dos micrografías en donde se ve la diferencia en su forma.

*Figura. 1-0-A Micrografías de la sección transversal para la fibra Cruda.*



*Figura. 2-A Micrográficas de la sección transversal para la fibra Cationizada*

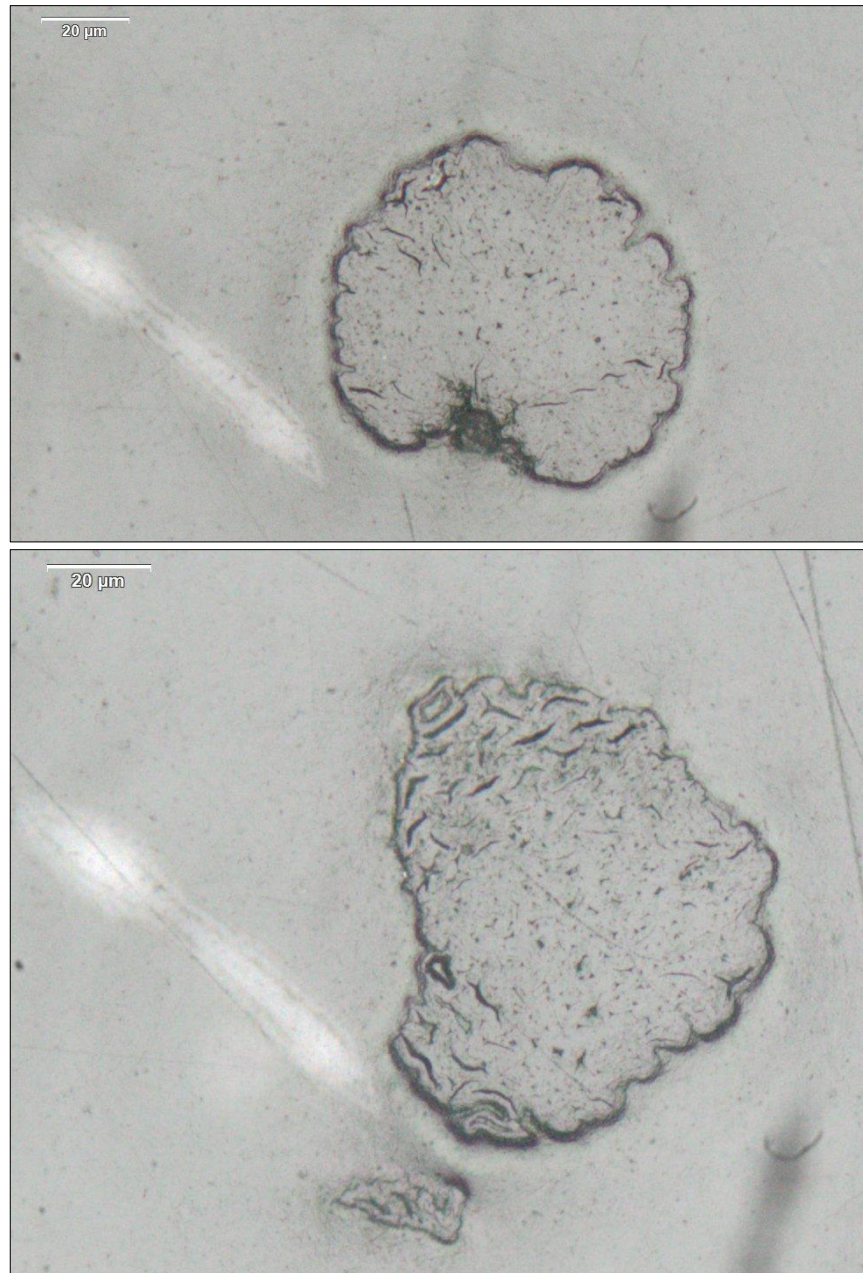
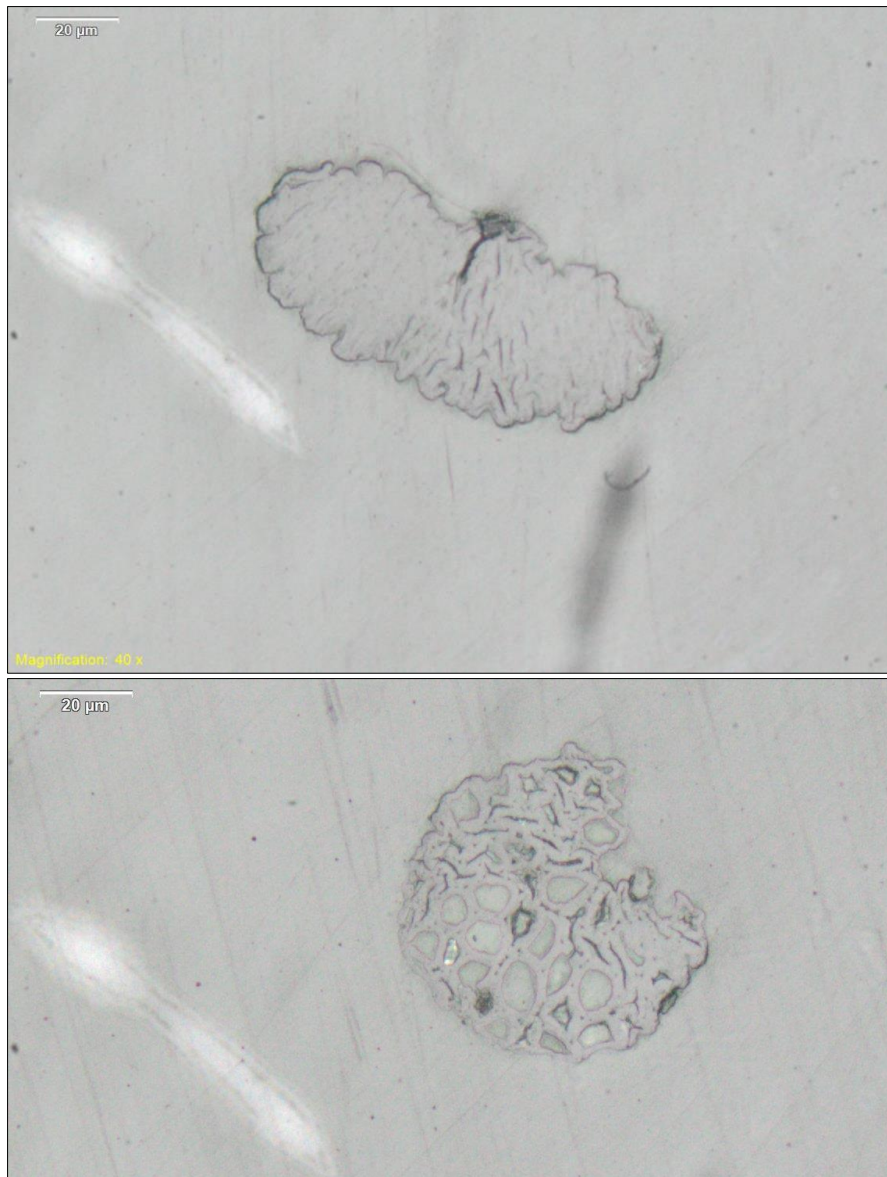


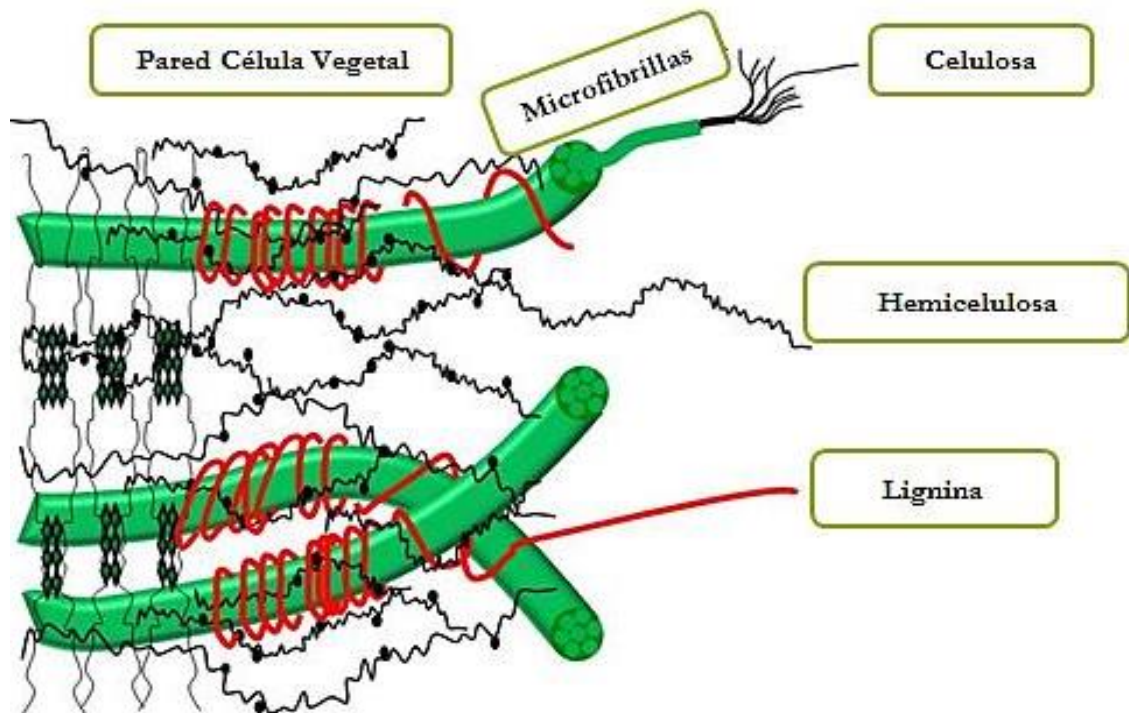
Figura. 3-A Micrografías de la sección transversal para la fibra modificada con la síntesis F4.



## ANEXO B. ESTRUCTURA DE LA PARED VEGETAL

En términos generales la pared celular vegetal está compuesta por una red de carbohidratos como son la celulosa, la cual, se organiza en microfibrillas atada por carbohidratos no fibrilares a los que se denomina hemicelulosa y otros polímeros como la lignina, que se acumulan en paredes secundarias.

Figura. 1-0-B Estructura de la pared vegetal



Fuente: Tommen et al., 1995

## ANEXO C. ESTRUCTURA GENERAL DE CELULOSA, LIGNINA Y HEMICELULOSA

Este anexo muestra las estructuras generales de la celulosa, hemicelulosa y lignina (componentes principales que constituyen la fibra de fique), es necesario conocer los grupos funcionales que las conforman para poder hacer análisis FTIR.

Figura. 1-C Estructura general de la celulosa [27]

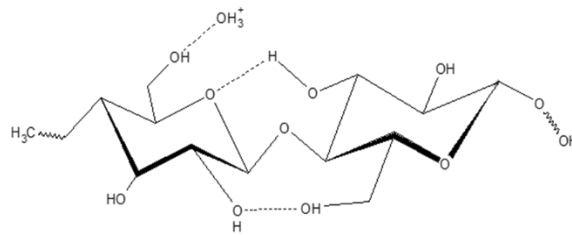


Figura. 2-C estructura general de lignina [25]

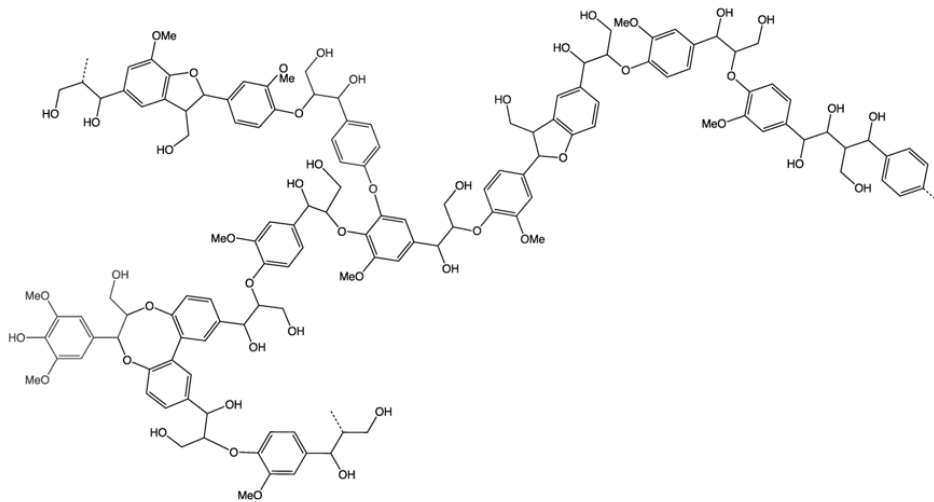
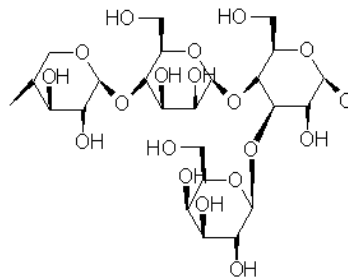


Figura. 2-C estructura general de la hemicelulosa [28]



## ANEXO D. RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR

En este anexo se muestra los resultados obtenidos del espectro infrarrojo de las fibras crudas, cationizadas y modificadas superficialmente. De igual manera, muestra un análisis de cada frecuencia obtenida, las cuales fueron leídas del libro Organic spectroscopy [30]. Para poder observar los cambios estructurales en los grupos funcionales de la superficie de la fibra que produjeron los tratamientos y modificaciones anteriormente dichos, se muestran la posición de la absorción en  $\text{cm}^{-1}$ , el estiramiento y el grupo funcional de cada banda del espectro.

Tabla. 1-D Composición del fique [3].

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
<i>celulosa</i>	63%
<i>hemicelulosa</i>	17,5%
<i>lignina</i>	14,5%
<i>pectinas y ceras</i>	5,0%

### RESULTADOS PARA LA CELULOSA:

la celulosa es un polisacárido estructurado con varios millares de unidades de D-glucosa unidas entre sí [39].

Tabla. 2-D Frecuencias características de absorción infrarroja de la celulosa

<b>Grupo funcional</b>	<b>Estiramiento</b>	<b>Rango [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Posición de la absorción [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Bibliografía</b>
Éteres alifáticos	C-O-C Estiramiento asimétrico	~1160, enlace glucósido y el anillo de glucosa	1160	[26-27]
Alcoholes	-OH	3200-3600	3300	[30]
		~3300 Hidrogeno intermolecular enlazado Estiramiento O-H	3334	[30]
Alcanos	-CH Estiramiento C-H	2850-2960	2900	[39]

	-CH <sub>2</sub> Flexión C-H Asimétrico	1445-1485	1446	[30]
	-CH <sub>3</sub> Estiramiento Simétrico C-H	1370-1380	1368	[30]

### RESULTADOS PARA LA LIGNINA:

Es una macromolécula fenólica compleja, altamente ramificado de los grupos fenilpropanoides [40]. La lignina está formada generalmente por tres derivados fenilpropanoides diferentes: los alcoholes coniferílico, Cumárico, sinapílico. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos [24].

Figura. 1-D Derivados fenilpropanoides que conforman la lignina

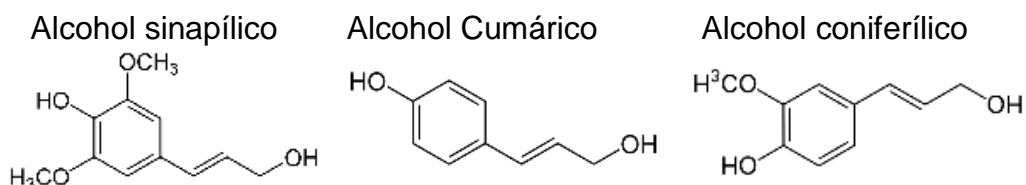


Tabla. 3-D Frecuencias características de absorción infrarroja de la lignina

Grupo funcional	Estiramiento		Rango [cm <sup>-1</sup> ]	Posición de la absorción [cm <sup>-1</sup> ]	Bibliografía
Fenol	C-O Estiramiento de fenoles		~1200	1202	[30]
Anillos aromáticos	C=C Estiramiento esquelético		1600	1600	[30]
			1500+-25	1503	[30]
			1450+-10	1451	[30]
Éter	R-O-R	Alifático estiramiento simétrico	1060-1160	1060	[30]
		Aromático C-O-C estiramiento asimétrico	1200-1275	1240	
Alcoholes	O-H		3200-3600	3300	[30]
	C-O Estiramiento de alcoholes primarios		~1150	1154	[30]

	C-O Estiramiento de alcoholes secundarios	~1100	1102	
Alcanos	-CH Estiramiento C-H	2850-2960	2900	[30]
	-CH <sub>2</sub> Flexión C-H Asimétrico	1445-1485	1446	[30]
	-CH <sub>3</sub> Estiramiento Simétrico C-H	1370-1380	1368	[30]

### RESULTADOS PARA LA HEMICELULOSA:

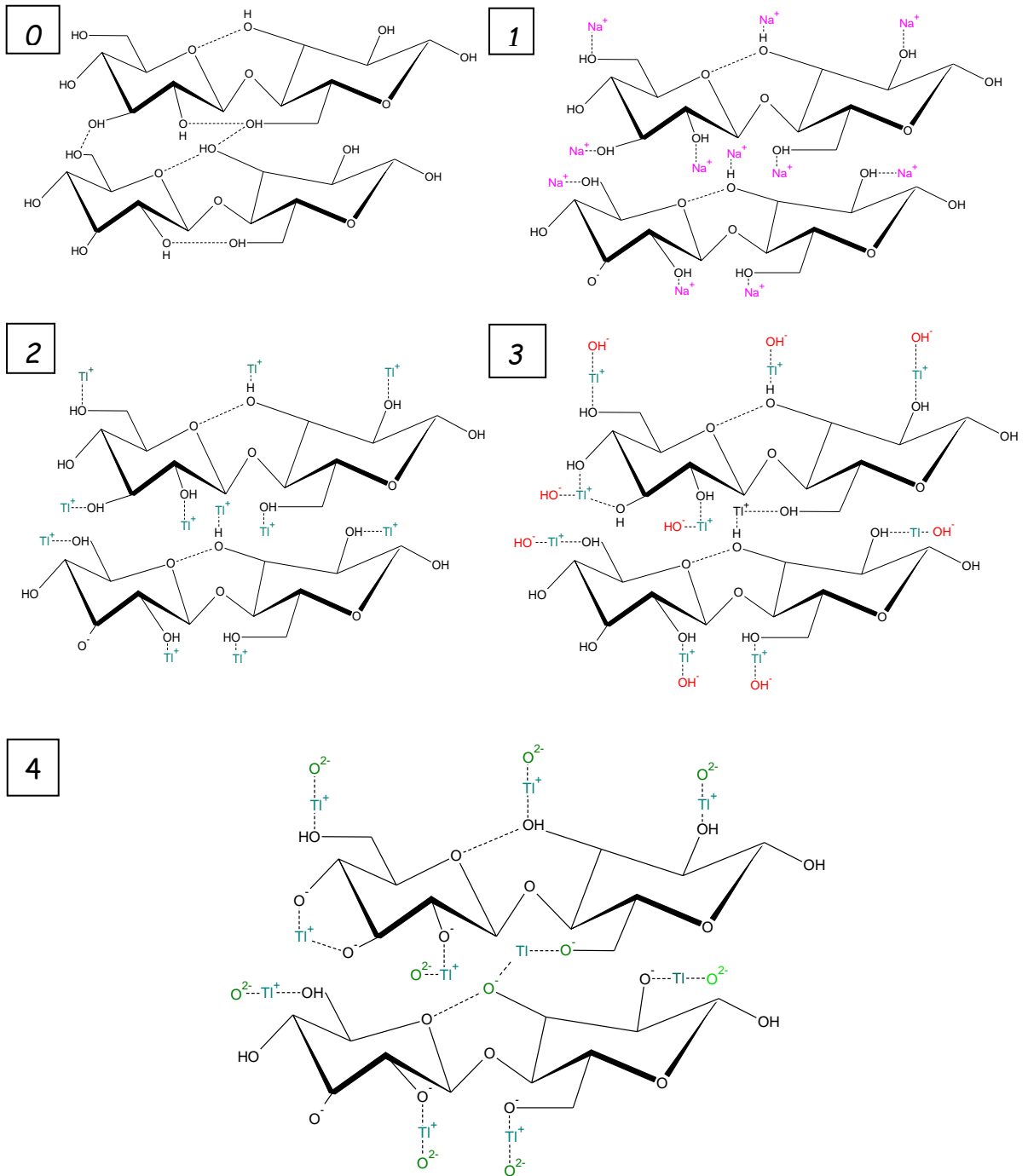
La hemicelulosa es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas [24].

Tabla. 4-D Frecuencias características de absorción infrarroja de la hemicelulosa

<b>Grupo funcional</b>	<b>Estiramiento</b>	<b>Rango [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Posición de la absorción [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Bibliografía</b>
Éter	C-O-C Alifático estiramiento Asimétrico	1060-1160	1060	[30]
	C-O-C Estiramiento asimétrico Enlaces β- glucosídicos	810-950	894	[28-29-30]
Alcoholes	-OH	3200-3600	3300	[30]
Alcanos	-CH Estiramiento C-H	2850-2960	2900	[39]
	-CH <sub>2</sub> Flexión C-H Asimétrico	1445-1485	1446	[30]
	-CH <sub>3</sub> Estiramiento Simétrico C-H	1370-1380	1368	[30]
Grupo carbonilo	C=O Estiramiento; saturado, R/ acíclico	1705-1740	1735	[30]

## ANEXO E. POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN

En este anexo se presenta el posible mecanismo de reacción, también se enseña las etapas de cada paso.



Etapa 0: Estructura de la celulosa, se puede observar los grupos OH receptores de iones para llevar a cabo la síntesis.

Etapa 1: Con el proceso de Cationización de la fibra los iones de  $\text{Na}^+$  interaccionan con los grupos carboxilos  $\text{OH}^-$  presentes en la superficie de la celulosa.

Etapa 2: Después de agregar el precursor  $\text{TiCl}_4$  se produce un intercambio de los iones de  $\text{Na}^+$  por los iones  $\text{Ti}^+$ , de esta manera se produce una celulosa con iones de  $\text{Ti}^+$  y  $\text{NaCl}$  un producto secundario, resultado de los iones de sodio libres en la solución y cloros provenientes del precursor.

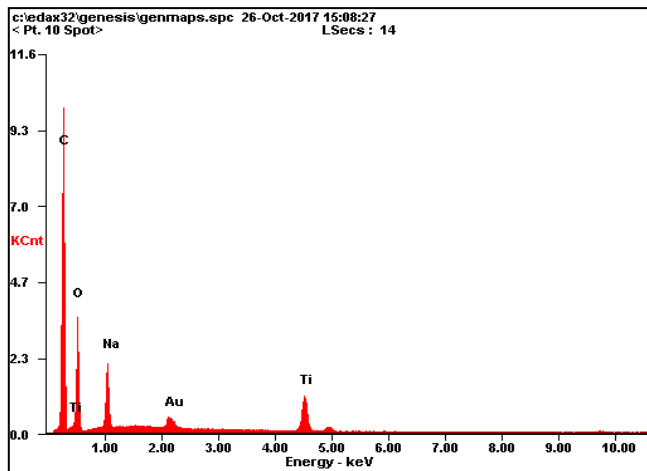
Etapa 3: Enseguida hay que mencionar que todo esto se lleva a cabo en medio de una solución de etanol que aportará sus  $\text{OH}^-$  creando una red de interacción electrostática con el ion de titanio anclado a la celulosa.

Etapa 4: finalmente se procede a realizar la reducción con  $\text{NaOH}$  formando el óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  cuando los hidrógenos que están con el grupo carboxilo interaccionando con el ion  $\text{Ti}^+$  mencionado en el paso anterior abandonan la estructura para formar agua  $\text{H}_2\text{O}$  con el grupo  $\text{OH}$  que viene de la base  $\text{NaOH}$ .

## ANEXO F. ESPECTROS EDS

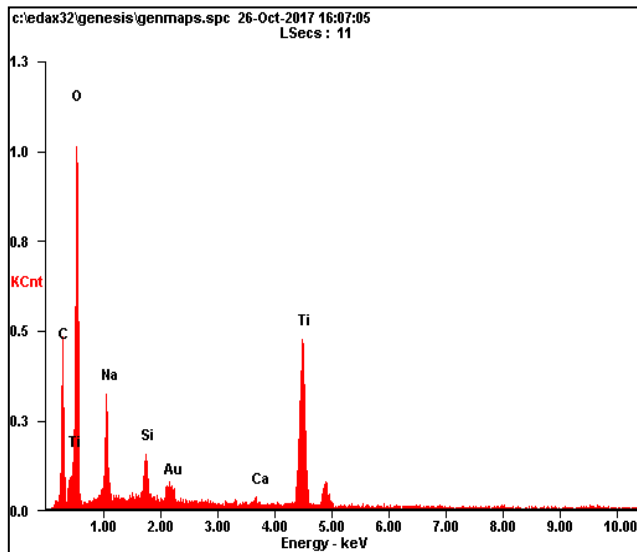
En este anexo se muestran el análisis elemental EDS de las fibras modificadas, para conocer su composición, se escogieron las fibras modificadas según la tabla 2, para poder analizar las variables utilizadas.

*Figura. 1-E Análisis Elemental EDS para la síntesis F1*



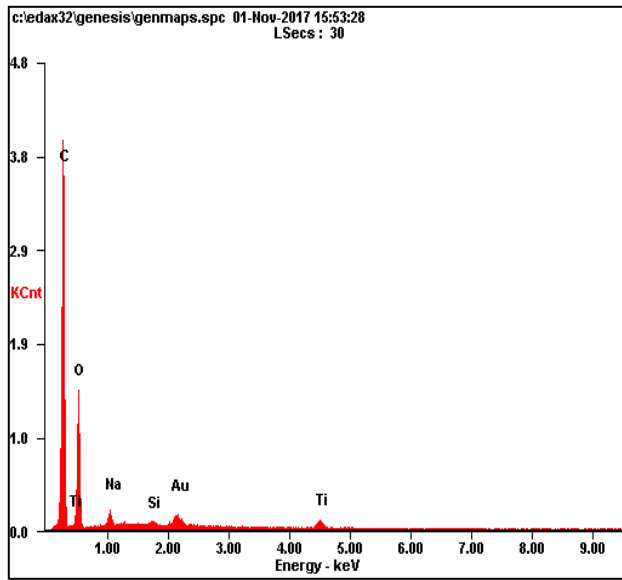
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	50.71	63.13
<i>OK</i>	31.38	29.33
<i>NaK</i>	07.98	05.19
<i>AuM</i>	03.17	00.24
<i>TiK</i>	06.76	02.11
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

*Figura. 2-E Análisis Elemental EDS para la síntesis F4*



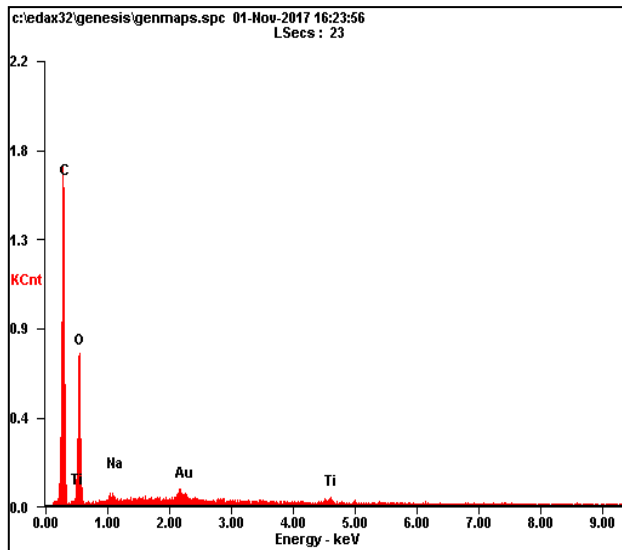
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	19.70	29.63
<i>OK</i>	49.47	55.86
<i>NaK</i>	07.68	06.03
<i>SiK</i>	02.04	01.31
<i>AuM</i>	02.89	00.27
<i>CaK</i>	00.47	00.21
<i>TiK</i>	17.75	06.69
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

*Figura. 3-E Análisis Elemental EDS para la síntesis F6*



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	57.49	66.84
<i>OK</i>	35.76	31.22
<i>NaK</i>	01.74	01.06
<i>SiK</i>	00.31	00.15
<i>AuM</i>	02.89	00.20
<i>TiK</i>	01.81	00.53
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura. 4-E Análisis Elemental EDS para la síntesis F7

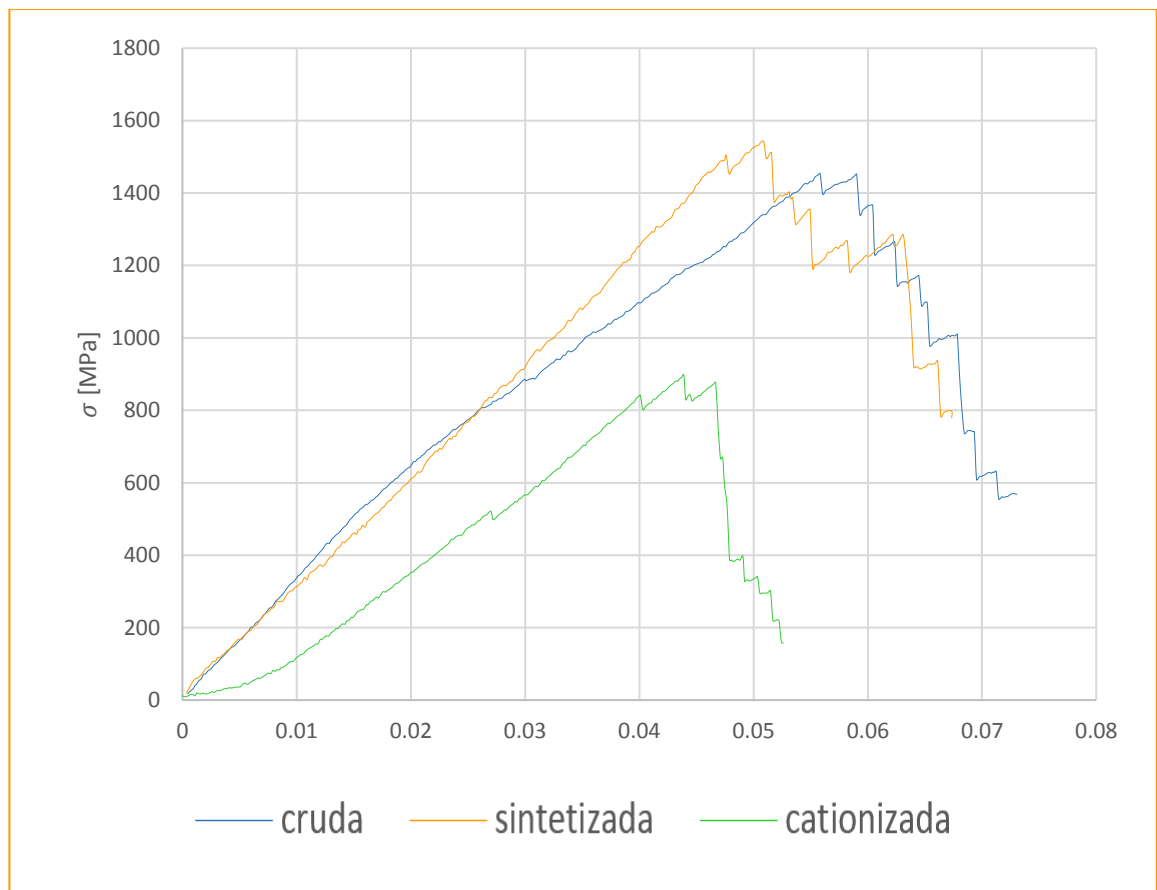


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	54.22	63.39
<i>OK</i>	40.23	35.31
<i>NaK</i>	01.23	00.75
<i>AuM</i>	03.23	00.23
<i>TiK</i>	01.09	00.32
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

## ANEXO G. GRÁFICA DE ESFUERZO VS. DEFORMACIÓN DE LA FIBRA CRUDA, CATIONIZADA Y MODIFICADA

A continuación, se muestra la gráfica esfuerzo vs de formación de la de la fibra cruda, cationizada y modificada. En esta se puede apreciar los resultados de la resistencia a la tensión ( $\sigma$ ), la deformación en la carga máxima a la tensión ( $\epsilon$ ) y el módulo de elasticidad (E) evaluadas en la fibra cruda, cationizada y modificada (F4).

Figura G-1. Gráfica de esfuerzo vs. deformación de la fibra cruda, cationizada y modificada.



## ANEXO H. MONTAJE HECHO EN RESINA PARA TOMA DE MICROGRAFÍAS

Para hallar el esfuerzo es necesario conocer la sección transversal (área de la fibra), para esto fue necesario colocar varias fibras, de los tres tipos mencionados anteriormente, de forma perpendicular en un montaje hecho en resina, como se muestra a continuación.

*Figura. H-1: montaje hecho en resina para toma de micrografías*

