



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO,
NANOCELULOSA Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA**

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería Química

Presenta

Ing. Josué André Ventura Ferral

G16070400

No. CVU de CONACyT 1315726

Director de tesis

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

No. CVU de CONACyT 121441

Co-director de tesis

Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, 19/Noviembre/2025

Oficio No. U1.217/25

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. JOSUÉ ANDRÉ VENTURA FERRAL
No. DE CONTROL G16070400
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIA:	DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
VOCAL :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA

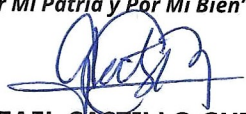
Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

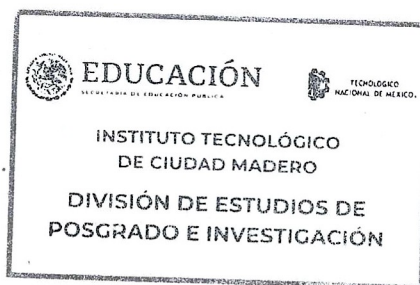
**"OBTENCIÓN DE UN POLÍMERO A PARTIR DE CARBONATO DE CALCIO, NANOCELULOSA
Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA"**

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por Mi Patria y Por Mi Bien"®


RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
RCG/DVV/aapl



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx
www.cdmadero.tecnm.mx



Agradecimientos

Ser agradecido es imprescindible si quieres ser un ciudadano íntegro. Poniendo en práctica esta virtud quiero expresar mi genuino agradecimiento a quienes hicieron posible esta investigación y me acompañaron estos años.

Primero quiero agradecer a Dios, ya que sin Él nada de esto habría sido posible. Agradezco a la doctora Ana Beatriz Morales Cepeda por ser mi asesora de tesis y acompañarme durante todo este proceso con sus sabios consejos y amplio conocimiento. Su amabilidad y disposición para ayudar hicieron más fácil completar esta investigación. Le doy las gracias a la doctora Claudia Esmeralda Ramos Galván, mi co-asesora de tesis, por su disponibilidad para aconsejarme con el cronograma de mi investigación y con las correcciones durante la redacción de mi tesis. Expreso mi agradecimiento a mis profesores de la maestría: doctora Nancy Patricia Díaz Zavala, doctor Ricardo García Alamilla, doctor José Luis Rivera Armenta, doctora Rebeca Silva Rodrigo, doctora Beatriz Adriana Salazar Cruz y doctora Abigail María Díaz Guerrero. Gracias por compartirme su valioso conocimiento y darme su apoyo cuando lo necesité.

Agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por prestar sus instalaciones para realizar esta investigación. También le doy las gracias a SECIHTI por el apoyo económico que me brindó durante estos dos años que cursé la maestría.

Expreso mi agradecimiento a la maestra Ana Iris Peña Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones para caracterizar mi muestra.

También quiero expresar mi agradecimiento a mi familia, amigos y compañeros por acompañarme durante todo este proceso, pero especialmente a mi madre Ana Luisa por su incondicional apoyo y amor que me motivaron cada día a desarrollar esta investigación.

Resumen

En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de la nanocelulosa bacteriana con rellenos inorgánicos para desarrollar materiales funcionales y sostenibles. La nanocelulosa actúa como una matriz que favorece la dispersión de los aditivos inorgánicos, mientras que el carbonato de calcio ha demostrado ser un aditivo que mejora las propiedades mecánicas de los polímeros y las nanopartículas de plata son efectivas contra los microorganismos como hongos y bacterias.

La presente investigación tiene como objetivo obtener un polímero en forma de película a partir de nanocelulosa bacteriana, carbonato de calcio y nanopartículas de plata para su potencial uso como envoltorio de alimentos biodegradable. Además, se busca producir este material utilizando pocos reactivos y energía.

Para integrar las nanopartículas de plata en la nanocelulosa bacteriana se utiliza una lámpara de sodio y un agitador ultrasónico, esta operación se realiza a temperatura y presión ambiental. El carbonato de calcio se integra en la nanocelulosa mediante el uso de ácido acético glacial y agitación magnética a condiciones ambientales. Una vez realizada la integración de los rellenos en la matriz se utiliza un proceso de casting para obtener el polímero en forma de película.

La película se caracterizó mediante microscopia óptica, espectroscopia por Difracción de Rayos X, estándar JIS: Z2801 (para determinar las propiedades antifúngicas), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier y microscopia SEM. Con base en los resultados obtenidos se determinó que la metodología utilizada en esta investigación es efectiva para integrar las nanopartículas de plata y el carbonato de calcio en la nanocelulosa bacteriana, obteniéndose así un polímero con potencial para ser utilizado como un envoltorio para alimentos biodegradable y con propiedades antifúngicas.

Abstract

In the last years there has been an increased interest in studying the bacterial nanocellulose with inorganic fillers to develop functional and sustainable materials. The nanocellulose acts as a matrix that promotes the dispersion of the inorganic fillers, whereas the calcium carbonate has proven to be an additive that improves the mechanical properties of the polymers and the silver nanoparticles are effective against microorganisms such as fungi and bacteria.

The main goal of this research is to obtain a film-shaped polymer based on bacterial nanocellulose, calcium carbonate and silver nanoparticles for potential use as a biodegradable food wrapper. In addition, it is aimed at producing this material using few reagents and low energy consumption.

The integration of silver nanoparticles into the nanocellulose was carried out using a sodium lamp and an ultrasonic stirrer under ambient temperature and pressure. Calcium carbonate is integrated into nanocellulose using glacial acetic acid and magnetic stirring under ambient conditions. Once the fillers are integrated into the matrix a casting process is employed to obtain the film-shaped polymer.

The film was characterized by optical microscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), SEM microscopy and the JIS: Z2801 standard test to determine the antifungal properties. Based on the results, the proposed methodology was found to be effective for integrating silver nanoparticles and calcium carbonate into the nanocellulose, obtaining a polymer with potential applications as a biodegradable food wrapper with antifungal properties.

Índice

Introducción	1
1. Marco teórico	2
1.1 Polímeros	2
1.1.1 Clasificación	3
1.1.2 Tipos de degradación de los polímeros.....	5
1.2 Procesamiento de polímeros	8
1.2.1 Peletizado	8
1.2.2 Extrusión	9
1.2.3 Moldeo por inyección	10
1.2.4 Moldeo por soplado	10
1.2.5 Prensado en caliente	11
1.2.6 Mezclado	11
1.3 Principales aplicaciones de los polímeros.....	12
1.4 Química verde.....	14
1.5 Celulosa	15
1.5.1 Nanofibras de celulosa (CNF)	16
1.5.2 Nanocristales de celulosa (CNC)	19
1.5.3 Nanocelulosa Bacteriana (BNC).....	20
1.6 Compósito.....	21
1.7 Nanoestructuras.....	23
1.8 Nanopartículas de plata (NPAg)	24
1.9 Carbonato de Calcio.....	26
1.10 Técnicas de caracterización	28
1.10.1 Análisis por Microscopía Óptica	28
1.10.2 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	29
1.10.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	30
1.10.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	31

1.10.5 Método de la norma JIS Z 2801:2000.....	32
1.11 Antecedentes	33
2. Metodología Experimental.....	36
2.1 Materiales.....	36
2.2 Preparación de la nanocelulosa bacteriana.....	36
2.3 Incorporación de las nanopartículas de plata a la nanocelulosa bacteriana.	38
2.4 Polímero a partir de carbonato de calcio, nanocelulosa y NPAg.....	39
2.5 Diseño de experimentos.....	40
2.6 Técnicas de caracterización	42
2.6.1 Microscopia Óptica	42
2.6.2 Pruebas de inhibición fúngica.....	42
2.6.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX).....	42
2.6.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	43
2.6.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
3. Resultados	44
3.1 Análisis visual.....	44
3.2 Microscopia Óptica.....	45
3.2 Pruebas de inhibición fúngica.....	51
3.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	53
3.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	56
3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	64
4. Conclusiones	69
5. Bibliografía	71

Índice de Figuras

Figura	Página
1.1 Estructura lineal del polietileno. ^[5]	2
1.2 Clasificación de los polímeros. ^[6]	4
1.3 Interrelación entre los diferentes comportamientos de los polímeros según sus fuerzas intermoleculares y la temperatura. ^[7]	5
1.4 Estructura química de la celulosa. ^[23]	16
1.5 Fase matriz y fase refuerzo de los compósitos particulados y compósitos fibrosos. ^[34]	22
1.6 Estructura química del carbonato de calcio. ^[44]	24
1.7 Proceso de estabilización de las 3 principales fases cristalinas de carbonato de calcio.....	28
2.1 Proceso de lavado de la nanocelulosa bacteriana.....	37
2.2 Incorporación de las nanopartículas de plata en la nanocelulosa bacteriana utilizando una lámpara de sodio y un agitador ultrasónico.....	38
2.3 Proceso de secado del carbonato de calcio.....	39
2.4 Obtención de películas de BNC, Carbonato de Calcio y NPAg mediante un proceso de casting.....	40
3.1 Películas obtenidas a partir de carbonato de calcio y nanocelulosa bacteriana. (Serie A).....	44
3.2 Películas obtenidas a partir de carbonato de calcio, nanocelulosa bacteriana y nanopartículas de plata. (Serie B).....	45
3.3 Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de campo claro de la serie A.....	47

3.4	Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de campo claro de las películas de la serie B.....	48
3.5	Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de fluorescencia de las películas de la serie A.....	50
3.6	Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de fluorescencia de las películas de la serie B.....	50
3.7	Difractograma de la muestra C0.....	54
3.8	Difractograma de la muestra C3.....	55
3.9	Espectro FTIR de la BNC.....	57
3.10	Espectro FTIR de la muestra B1.....	60
3.11	Espectro FTIR de la muestra B2.....	61
3.12	Espectro FTIR de la muestra B3.....	62
3.13	Espectro FTIR de la muestra B4.....	63
3.14	Micrografía obtenida mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.....	64
3.15	Acercamiento a la región A de la muestra C3 mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.....	65
3.16	EDS de la región A de la muestra C3.....	66
3.17	Acercamiento a la región B de la muestra C3 mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.....	67
3.18	EDS de la región B de la muestra C3.....	67
3.19	Vista general de un aglomerado de carbonato de calcio.....	68

Índice de Tablas

Tabla		Página
1.1	Resistencia de diversos polímeros de interés frente a un medio ácido y un medio alcalino. ^[9]	2
2.1	Diseño de experimentos para la serie A	40
2.2	Diseño de experimentos para la serie B.....	41
2.3	Diseño de experimentos para la serie C.....	41
3.1	Comparación de la capacidad de inhibición antifúngica de las películas de la serie C.....	52
3.2	Composición elemental de la muestra C1 determinada por EDS.....	65

Introducción

En la actualidad los plásticos se consideran indispensables en campos como la medicina, la ingeniería, la agricultura y la industria alimenticia. Sin embargo, una desventaja importante de los plásticos es que tienen un proceso de degradación muy lento y por lo tanto, contribuyen la acumulación de residuos en el medio ambiente. A partir de la década de los 2000, los polímeros biodegradables han surgido como la alternativa más relevante a esta problemática, ya que buscan conservar las ventajas de los polímeros tradicionales o plásticos, pero con la ventaja de poder ser degradados por los microorganismos en periodos de tiempo hasta diez veces menores.^[1-3]

En el presente proyecto se busca crear un polímero biodegradable a partir de carbonato de calcio, nanocelulosa y nanopartículas de plata, con potencial aplicación como envoltorio para alimentos. La nanocelulosa es un polímero presente en la naturaleza, y tiene como ventajas que no es tóxico, es biodegradable y es un recurso abundante. El carbonato de calcio le otorgará una mayor resistencia al polímero, y este material también está presente ampliamente en la naturaleza. Por otra parte, las nanopartículas de plata evitarán la proliferación de hongos y bacterias, favoreciendo el potencial del polímero para funcionar como envoltorio para alimentos.^[4]

Para incorporar las nanopartículas de plata a la matriz de celulosa se utilizará un procedimiento in situ, posteriormente se mezclará este compósito con el carbonato de calcio. Finalmente, el polímero será caracterizado para evaluar sus propiedades. Las pruebas de caracterización que se emplearán son la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, el análisis termogravimétrico, el análisis dinámico-mecánico, la calorimetría diferencial de barrido y el análisis de tensión elongación.

1. Marco teórico

1.1 Polímeros

Los polímeros se componen por una serie de pequeñas moléculas que tienen la misma estructura química, llamadas monómeros, las cuáles se encuentran entrelazadas entre sí. En la figura 1.1 se muestra como ejemplo un polímero llamado polietileno, en el recuadro se encuentra indicada la unidad monomérica

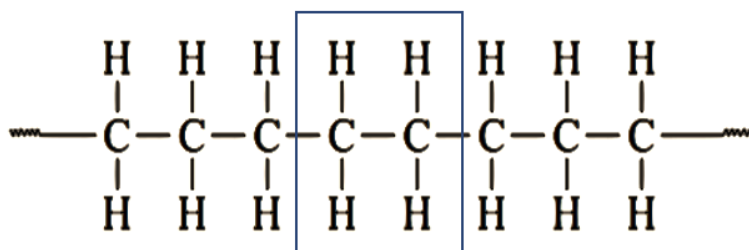


Figura 1.1 Estructura lineal del polietileno. ^[5]

Los polímeros se conforman principalmente por una agrupación de átomos de carbono e hidrógeno con enlaces covalentes y también pueden contar con ramificaciones o radicales constituidos por uno o más átomos. Los polímeros pueden ser naturales, como la celulosa y la lignina, o pueden ser producidos en un laboratorio por medio de un proceso llamado polimerización, estos últimos son llamados polímeros sintéticos.

Destacan dos formas de crear una cadena de monómeros: la polimerización de adición (Polimerización de crecimiento en cadena) y la polimerización por condensación (Crecimiento por etapas). La polimerización por adición requiere de una molécula químicamente activa llamada iniciador, esta molécula inicia reacciones químicas repetidas en las que los monómeros se unen entre sí para formar un polímero. En la polimerización por condensación se combinan distintos monómeros y se forman subproductos como agua o alcohol. Las propiedades finales del polímero se ven afectadas por factores como el grado de ramificación de la cadena, el peso molecular, la distribución de masas molares o la presencia de copolímeros. ^[5]

1.1.1 Clasificación

Los polímeros pueden ser clasificados de acuerdo con distintos parámetros, siendo las principales clasificaciones las listadas a continuación (Figura 1.2) ^[6]:

- a) Según su origen: polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros naturales ya existían desde antes de la intervención del ser humano, dos ejemplos son la seda y la celulosa. Los polímeros sintéticos por otra parte fueron obtenidos en un laboratorio, como el policloruro de vinilo y el polietileno.
- b) Según la estructura de la cadena: lineales, ramificados, entrecruzados, homopolímeros y copolímeros. Los polímeros lineales están constituidos únicamente por una cadena de monómeros, mientras que los polímeros ramificados cuentan con otras cadenas unidas a la estructura principal. Los polímeros entrecruzados son aquellos en los que se han formado enlaces entre las cadenas adyacentes. Finalmente, los homopolímeros están formados por un solo tipo de monómero, mientras que en los copolímeros hay varios tipos de monómeros.
- c) Según su respuesta termo-mecánica: termoplásticos, termoestables o elastómeros. Los termoplásticos son capaces de resistir altas temperaturas sin que su estructura sea afectada, permitiendo esto una reformación del polímero. Los polímeros termoestables también reciben el nombre de termorrígidos dado que solo se pueden procesar una sola vez durante su fabricación como consecuencia de tener una estructura entrecruzada. Los elastómeros se comportan como termoplásticos o termoestables dependiendo si la estructura de este es lineal o reticulada, además estos polímeros pueden deformarse y después volver a su forma original.
- d) Según su aplicación: Los polímeros adhesivos son capaces de crear una unión entre dos materiales cuando el polímero entra en contacto con estos. Los polímeros para recubrir superficies tienen mayor resistencia a la abrasión. Finalmente, las fibras son polímeros con ductilidad, sus filamentos poseen una resistencia considerablemente alta.

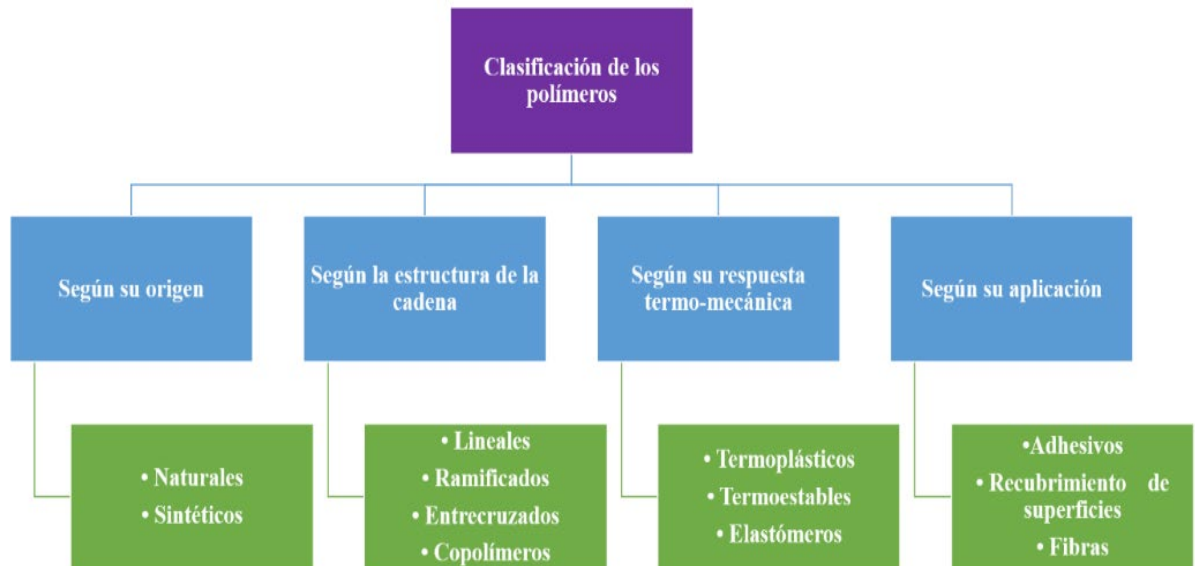


Figura 1.2 Clasificación de los polímeros. [6]

Es importante destacar que dentro de las clasificaciones de los polímeros existe una interrelación que puede ser observable cuando se trabaja con muestras que son fundidas y después solidificadas. Al enfriarse los polímeros cambian sistemáticamente su naturaleza, en la figura 1.3 se detalla gráficamente la relación que existe entre los distintos tipos de polímeros. En el eje X se grafican las fuerzas intermoleculares, estas indican la capacidad de las cadenas para ordenarse, mientras mayores sean estas fuerzas el polímero tiende a formar estructuras cristalinas.

La temperatura indica que tanta energía es necesaria para inducir transiciones de un estado vítreo (amorfo y rígido bajas temperaturas) a un estado gomoso o la temperatura de fusión de las regiones cristalinas. Cuando un polímero es fundido y enfriado lentamente se propicia la formación de estructuras cristalinas ya que las cadenas tienen el tiempo necesario para realinearse, mientras que un polímero enfriado rápidamente da como resultado estructuras vítreas. Para lograr el material deseado se debe elegir el polímero con fuerzas intermoleculares adecuadas y aplicar el régimen de temperatura adecuado. Comprender estas transiciones térmicas y estructurales permite optimizar procesos industriales como la extrusión, el moldeo por inyección o el soplado y también facilita diseñar materiales con propiedades térmicas y mecánicas adaptadas a aplicaciones específicas. [7]

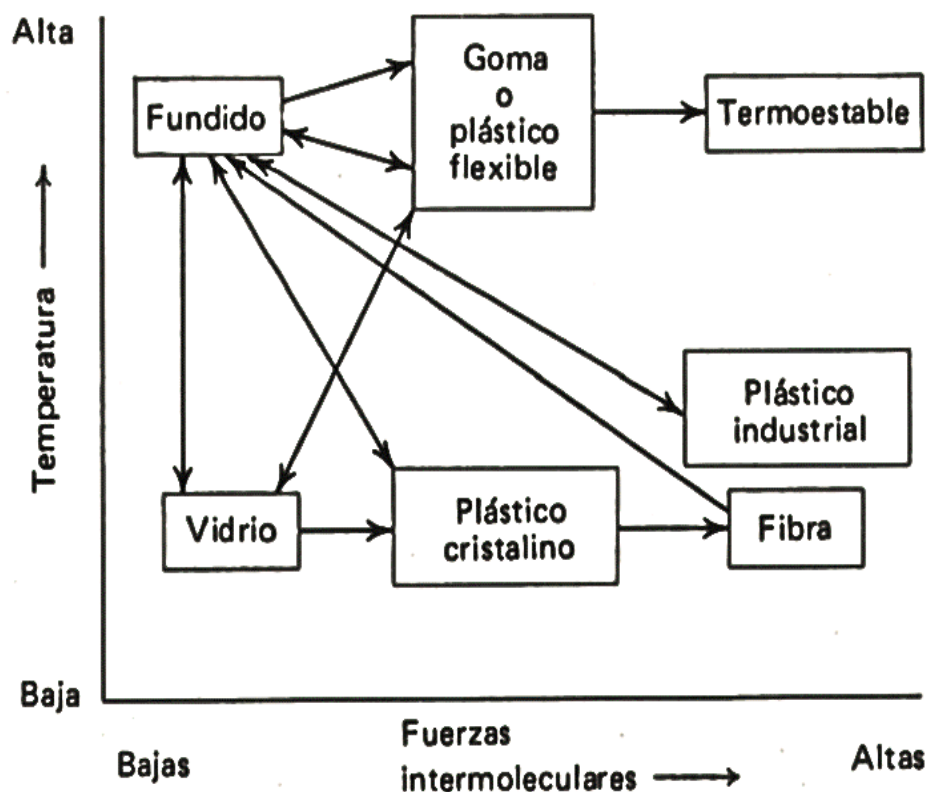


Figura 1.3 Interrelación entre los diferentes comportamientos de los polímeros según sus fuerzas intermoleculares y la temperatura. ^[7]

1.1.2 Tipos de degradación de los polímeros

Los polímeros tienen desventajas importantes como su descomposición debido a las altas temperaturas o su disolución con solventes orgánicos calientes.^[8] Sin embargo, estas desventajas tienen un aspecto positivo a largo plazo, ya que en la actualidad la comunidad científica busca trabajar con materiales que se degraden fácil y rápidamente para disminuir su impacto ambiental.

Para que un polímero se degrade es necesario que sus enlaces sean sometidos a ciertos estímulos como lo pueden ser una alta temperatura, radiación, fuerzas mecánicas o algunas reacciones químicas. A continuación, se describen los diferentes tipos de degradación que puede sufrir un polímero.

Degradación térmica

Generalmente, los polímeros alcanzan una estabilidad térmica entre los 100°C y 200°C, pero más allá de esas temperaturas empieza la descomposición de estos en moléculas más pequeñas. Los enlaces que tiene un polímero son covalentes, por lo tanto, su resistencia es menor en comparación con otros tipos de enlaces químicos.

Cuando el polímero se encuentra a una temperatura que excede su límite de resistencia entonces las grandes cadenas de moléculas empiezan a convertirse en radicales libres, iones libres, etc. Lo anterior ocurre sin la presencia de otras sustancias químicas, por lo tanto, es una degradación térmica del polímero.^[9] Una de las manifestaciones físicas de la degradación térmica en un polímero es el cambio de color de este.

Degradación por radiaciones

Los polímeros también pueden verse afectados por radiación de alta energía, como lo son la luz visible y la luz ultravioleta. Por este motivo, la radiación es una de las principales causas de degradación de los polímeros expuestos al aire libre.

La radiación por energía elevada puede ocasionar que se rompan los enlaces del polímero de forma irreversible fragmentándolo y produciendo radicales libres que inician una reacción en cadena que rompe otras cadenas poliméricas.^[10]

Degradación mecánica

Se produce debido a los influjos de fuerzas externas y a los esfuerzos mecánicos en general. Los efectos de esta degradación pueden apreciarse a simple vista con facilidad, pero también ocurren a nivel químico.

Algunos ejemplos de procesos físicos que producen este tipo de degradación son la laminación, el cizallamiento, la tracción, la compresión y el impacto. A nivel químico, algunos de los efectos que se producen son la escisión de la cadena principal, la ruptura del entrecruzamiento y la reacción de intercambio de entrecruzamiento.^[11]

Degradación química

Este tipo de degradación ocurre cuando los polímeros entran en contacto con reactivos químicos. El nivel de la degradación depende tanto de la agresividad del reactivo químico como de la susceptibilidad del polímero. Los polímeros polares y también los polímeros vítreos que carecen de eslabonamiento cruzado son más propensos a ser dañados por los disolventes orgánicos. [8] En la tabla 1.1 se muestran las resistencias de algunos polímeros a la degradación química en medios ácidos y alcalinos. [9]

Tabla 1.1 Resistencia de diversos polímeros de interés frente a un medio ácido y un medio alcalino. [9]

Polímero	Medios ácidos	Medios alcalinos
Polietileno	Satisfactoria	Satisfactoria
Polipropileno	Satisfactoria	Satisfactoria
Poliestireno	Satisfactoria	Satisfactoria
Polivinilcloruro	Satisfactoria	Satisfactoria
Poliacrilonitrilo	Insatisfactoria	Insatisfactoria
Policarbonato	Insatisfactoria	Insatisfactoria
Poliuretano	Insatisfactoria	Insatisfactoria
Caucho	Insatisfactoria	Insatisfactoria

Biodegradación

Algunos microorganismos generan enzimas capaces de degradar los polímeros, a este proceso se le conoce como biodegradación. Es importante puntualizar que la biodegradación no es lo mismo que la degradación ambiental. Esta última es ocasionada por diversos factores tales como la luz solar, el oxígeno, los efectos mecánicos del viento y la lluvia. Para medir la biodegradabilidad se hacen ensayos que involucran la producción de dióxido de carbono, el oxígeno consumido, la disminución del peso de la muestra, el aumento en la cantidad de células y un examen físico para detectar los daños en la muestra. [12]

1.2 Procesamiento de polímeros

Los polímeros sintéticos se dividen en termoestables y en termoplásticos. Los polímeros termoestables son polímeros que forman redes entrecruzadas cuando se les aplica calor y presión, estos polímeros ya no pueden reblandecerse en un segundo procesado. Por otra parte, los termoplásticos son polímeros pueden ser derretidos y solidificados de manera repetitiva.

Los termoplásticos son más utilizados en la industria que los termofijos y se dividen en plásticos commodity, plásticos de ingeniería y plásticos avanzados. Los métodos de procesado que se abordan en esta sección son para los termoplásticos y un método es seleccionado con base en los requerimientos de producción.^[13]

1.2.1 Peletizado

Este proceso implica la producción de plásticos con geometría similar a la de un cilindro cuyo tamaño no supera los 7 milímetros, también llamados gránulos o pellets. Generalmente, esta técnica es empleada para facilitar el manejo y transporte del material. Además, este procesamiento implica importantes ventajas en la calidad del producto.

Cuando el polímero es transformado en un gránulo este es capaz de moldearse a formas más específicas que sus contrapartes en polvo, placas o láminas (ya que los gránulos pueden ser aplicados con una mayor precisión a los moldes, debido a su mayor fluidez y consistencia).

Otra ventaja que ofrece el peletizado es que se evitan pérdidas de polvo durante su transporte, por lo tanto, llega una mayor cantidad de producto a su destino sin que sea arrastrado por el viento. Además, en términos ambientales el peletizado también ofrece una ventaja al implicar una menor producción de residuos.

Existe otra forma de producir gránulos que es mediante un equipo llamado compactador de rodillos. El compactador de rodillos es alimentado con un polvo, este pasa por dos rodillos de presión para formar gránulos y finalmente estos pasan a un molino de bajo cizallamiento.

El proceso de peletizado también lleva la delantera en comparación con la formación de gránulos mediante un compactador de rodillos. Cuando se forma un gránulo con la presión de los rodillos esto implica que se utilizó una gran fuerza y el producto obtenido presenta una densidad muy superior al creado mediante la peletización.

En la peletización se utiliza la humedad para aglomerar las partículas, esto implica la formación de gránulos con densidad inferior en comparación con los gránulos obtenidos mediante la compactación por rodillos. Un gránulo con menor densidad tiene como ventaja que puede ser manipulado y aplicado de forma más sencilla al molde.

Por otra parte, cuando se crean gránulos mediante la compactación estos tienen bordes irregulares que cuando entran en contacto con otros gránulos se desgastan y producen un fino polvo que implica pérdidas de material. Un pellet producido con peletización posee bordes redondos, por lo tanto, el desgaste y consecuente producción de polvo son significativamente menores.

Adicionalmente a las ventajas anteriores, el procesado mediante peletización ofrece una personalización del producto superior a la de otras técnicas. Mediante los aditivos se puede mejorar la calidad del producto y es posible ajustar con mayor precisión las variables que permiten identificar los parámetros del producto final (ejemplo de esto es la fluidez, la distribución de las partículas y la resistencia al aplastamiento).^[14]

1.2.2 Extrusión

Este proceso continuo permite elaborar productos de sección transversal constante a partir de polímeros termoplásticos. Generalmente utilizando este proceso se fabrican tuberías, láminas y películas. La extrusión se lleva a cabo alimentando el material en forma de pellets a un cilindro calentado que tiene en su interior un husillo giratorio. La plastificación se produce debido a la acción combinada de la temperatura y el cizallamiento. La dinámica del tornillo, la configuración de zonas de alimentación, compresión y dosificación afectan directamente a la uniformidad del fundido y a la eficiencia de la plastificación.

Cuando el polímero fundido ya es homogéneo y tiene la temperatura de procesamiento adecuada este pasa a través de un dado. El dado es un componente fijo ubicado al final de la extrusora que determina la geometría que tendrá el polímero. El producto extruido se enfría utilizando baños de agua o aire, luego es recortado a la longitud deseada. [13, 14]

1.2.3 Moldeo por inyección

Con esta técnica se pueden fabricar polímeros discontinuos con alta complejidad geométrica tales como juguetes, cubiertas electrónicas, piezas para automóviles e instrumentos médicos. Primero se realiza la plastificación del polímero dentro de un barril utilizando un husillo que también funciona como un émbolo. Cuando se acumula el material necesario para llenar el molde, y el polímero fundido llega a la homogeneidad térmica y reológica, el husillo realiza movimientos rápidos para inyectar el polímero a una presión elevada en un molde de acero.

El molde se encuentra a una temperatura inferior a la del polímero fundido, esto ocasiona que el polímero se solidifique rápidamente. Finalmente, el molde se abre y se expulsa el polímero. Este proceso se repite para la fabricación de la siguiente pieza. Esta técnica es influenciada por factores como la distribución del peso molecular, la conductividad térmica del polímero y la velocidad de enfriamiento. [13, 14]

1.2.4 Moldeo por soplado

Con este proceso se pueden fabricar principalmente piezas huecas de pared delgada como botellas, bidones y tanques. Primero se extruye un polímero en forma de tubo, este recibe el nombre de parison. El parison es atrapado entre las dos mitades del molde, después de que el molde es sellado el interior del parison es insuflado con aire comprimido. El aire empuja el polímero blando contra las paredes frías del molde. El molde permanece cerrado y es abierto una vez que el polímero se ha solidificado lo suficiente para mantener la forma deseada.

Una de las mayores dificultades que se experimenta con esta técnica es lograr que las paredes del producto tengan la uniformidad deseada, para solventar este problema se utilizan técnica de soplado programado para lograr una mejor distribución del material. También es muy importante controlar la temperatura del parison ya que de esto dependen su viscosidad y su capacidad para expandirse. ^[13, 14]

1.2.5 Prensado en caliente

Para realizar este procedimiento se requiere utilizar una prensa caliente y un polímero con la característica de fluir cuando se calienta y endurecerse al enfriarse. Primero es necesario colocar la materia prima en la mitad inferior del molde caliente, la parte inferior del molde representa la mitad del área del molde. Posteriormente, la sección superior del molde realiza un movimiento rápido hacia arriba y comprime lentamente el material. Cuando el molde se cierra se ejerce una presión sobre el polímero que tiene como consecuencia la deformación de este y el llenado del molde. El molde permanece cerrado y posteriormente se expulsa el polímero para que termine de enfriarse. Esta técnica también es conocida como moldeo por compresión, se trabaja con presiones que rondan de 0 a 100 MPa y un rango de temperaturas que depende del punto de fusión del polímero. ^[14]

1.2.6 Mezclado

El procedimiento de mezclado de un polímero tiene como objetivo incrementar la homogeneidad en las materias primas. Lo anterior se logra con una dispersión en la fase principal continua de los componentes que se encuentran en menor medida, aunque también puede conseguirse mezclando diferentes cantidades de dos o más polímeros distintos.

La operación de mezclado tiene una importante repercusión en las propiedades finales del producto, ya que de esta depende la capacidad de deformación del polímero y su calidad en general. En el proceso influyen las propiedades que tengan las materias primas, los procedimientos empleados para realizar la mezcla y los equipos que realizan el mezclado.

Principalmente existen dos mecanismos para realizar el mezclado de polímeros: la mezcla distributiva y la mezcla dispersiva:

En la mezcla distributiva se emplean dos líquidos miscibles (el área de interfase que existe entre ambos líquidos obtiene una mejora si al sistema se le imponen grandes deformaciones). En este tipo de mezcla la distribución del componente que se encuentra en menor proporción en la matriz principal determina la calidad que obtendrá el producto final. Finalmente, para realizar la mezcla dispersiva se emplean dos líquidos inmiscibles, pero también se puede realizar dispersando aglomerados de partículas sólidas en una fase líquida. Para lograr lo anterior se pueden romper los racimos sólidos mediante tensiones mecánicas. El tamaño del componente que se encuentra en menor proporción determina la calidad de la mezcla.

El procesamiento de polímeros generalmente involucra ambas técnicas de mezclado. Estas operaciones suelen implementarse usando un régimen laminar, ya que los polímeros fundidos presentan altos niveles de viscosidad y por lo tanto, habrá cizallamiento, elongación y se presentarán fases reorientadas.^[14]

1.3 Principales aplicaciones de los polímeros

En el año 2012 se produjeron 288 millones de toneladas de plásticos, lo cual constata que la humanidad es actualmente muy dependiente de este material. En esta sección se mencionan los principales usos que se les da a los polímeros.^[15]

Medicina

En el ámbito de la medicina es importante que el polímero que se utilice sea inerte. Los principales polímeros utilizados son: poliolefinas, metacrilatos, poliésteres y poliamidas. Por ejemplo, con las poliolefinas se pueden fabricar gasas, hilos para sutura e incluso injertos vasculares. Los metacrilatos se utilizan principalmente en la oftalmología, pueden servir como lentes intraoculares y como lubricantes para lentes de contacto.^[16]

Agricultura

En la agricultura el uso de polímeros ha mejorado considerablemente la productividad. Los polímeros se pueden usar para una liberación controlada de los fertilizantes, para esta función se pueden utilizar geles de poliacrilamida, por ejemplo. Desde la concepción de esta técnica se han usado polímeros sintéticos convencionales, pero estudios recientes contemplan la posibilidad de realizar esta técnica usando polímeros biodegradables.^[17]

Otra aplicación muy relevante de los polímeros en la agricultura es el hidrogel super absorbente, con este material se puede almacenar una gran cantidad de agua por mucho tiempo. Para esta técnica también se utiliza la poliacrilamida principalmente, pero estudios recientes han probado crear estos geles a partir de celulosa para otorgarles biodegradabilidad.^[17]

Industria alimentaria

Los envoltorios de plástico para alimentos juegan un papel fundamental en la industria alimenticia ya que protegen a los alimentos de factores externos. Una razón muy importante por la cual se eligen los plásticos como envoltorios para alimentos es su relación costo-beneficio: los plásticos poseen un buen cociente de fuerza-peso, esto implica que se tiene que usar cantidades muy pequeñas del material en los envoltorios. Sin embargo, los plásticos que se utilizan como envoltorio en general representan la mitad de los residuos plásticos que se generan a nivel mundial. ^[18,19]

La industria de la comida rápida presenta el mayor uso de los plásticos como envoltorios para alimentos, y esto representa un problema muy importante ya que estos plásticos solo se utilizan una vez y por un periodo de tiempo muy corto. Los envoltorios plásticos para alimentos que no son reciclados o no son recolectados correctamente permanecen en el medio ambiente por mucho tiempo debido a que no son biodegradables. Por ese motivo es necesario desarrollar alternativas biodegradables, sustentables y económicas para reemplazar a estos plásticos.^[19]

1.4 Química verde

En 1991 la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos definió la “química verde” como el uso de la química para la prevención de la contaminación y el diseño de productos químicos y procesos benéficos para el medio ambiente. Desde entonces, la química verde ha enfocado sus estudios principalmente para reducir el impacto de los residuos que genera la industria y en diseñar estrategias para lograr un manejo adecuado de los recursos naturales. [20, 21]

La química verde tiene establecidos los siguientes doce principios:

- a) Prevenir la creación de residuos: Resulta más conveniente evitar la formación de residuos que limpiarlos o tratarlos una vez que ya se formaron.
- b) Maximizar la economía atómica: Se busca incorporar cada material de la manera más eficiente posible, para evitar pérdidas de reactivos.
- c) Realizar la síntesis química menos peligrosa: Se deben elegir las reacciones químicas o rutas de síntesis que tengan la menor huella ambiental posible.
- d) Diseñar compuestos menos peligrosos: Los compuestos químicos sintetizados deben tener un bajo nivel de toxicidad.
- e) Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción: Consiste en utilizar lo menos posible sustancias auxiliares y en caso de que se utilicen procurar que estas sean inocuas.
- f) Diseñar para la eficiencia energética: Consiste en reducir los requerimientos energéticos en los procesos químicos, para lograrlo se pueden utilizar condiciones ambientales de presión y temperatura.

- g) Utilizar materias primas renovables: Se debe evitar el uso de las materias primas no renovables ya que el uso excesivo de estas materias primas ocasiona graves daños en el medio ambiente.
- h) Evitar derivados químicos: Es reducir el uso de grupos protectores en la síntesis de materiales, de esta manera se reducirán los pasos extras en el proceso.
- i) Utilizar catalizadores: Estos catalizadores deben tener alta selectividad y deben ser fáciles de reutilizar.
- j) Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil: Elaborar productos que se degraden fácilmente en el medio ambiente ayudará a reducir la acumulación de residuos.
- k) Monitorear los procesos químicos: Insta a que los procesos químicos tengan sistemas de control y un monitoreo continuo, de esta manera se previene la formación de residuos peligrosos durante la síntesis.
- l) Prevenir los accidentes durante el proceso químico: Este principio consiste en utilizar métodos y sustancias que reduzcan los accidentes, como incendios, explosiones, entre otros, durante la reacción química y en caso de que se produzca un accidente tratar de reducir al máximo los daños.^[22]

1.5 Celulosa

En los últimos años se ha incrementado la necesidad de encontrar materiales renovables que puedan reemplazar a los productos del petróleo, y uno de los polímeros naturales más destacados en esta búsqueda es la celulosa. La celulosa es el polímero que más abunda en el planeta Tierra y es un recurso renovable, que no representa un riesgo por toxicidad y que es biodegradable.

Las nanopartículas de celulosa han sido motivo de investigaciones para utilizarlas como nanocargas, aunque el principal reto es lograr una dispersión homogénea en la matriz polimérica. La nanocelulosa está compuesta por monómeros de anhidrocelobiosa unidos en una estructura lineal que favorece la aparición de los puentes de hidrógeno, estos puentes mejoran las propiedades mecánicas del polímero y además evitan que sea soluble en agua. La estructura de la celulosa se observa en la figura 1.4. ^[23]

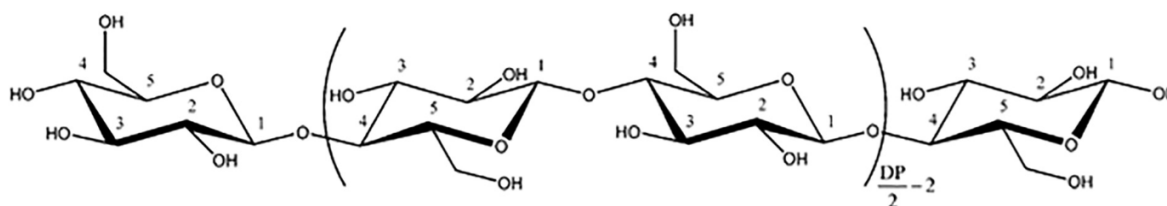


Figura 1.4 Estructura química de la celulosa. ^[23]

Extraer nanopartículas de celulosa es posible debido a que esta presenta una estructura con jerarquía marcada y a su naturaleza semicristalina. Para extraer estas nanopartículas se puede utilizar una deconstrucción química o mecánica de arriba hacia abajo. Dependiendo del tipo de nanopartículas obtenidas y del método de obtención, la nanocelulosa se puede clasificar en tres grandes grupos: nanocelulosa cristalina o nanocristales de celulosa, nanofibras de celulosa, y nanocelulosa bacteriana. ^[24]

1.5.1 Nanofibras de celulosa (CNF)

Las nanofibras de celulosa (CNF por sus siglas en inglés) son una de las presentaciones más comunes de la celulosa, estas fibras tienen un diámetro de partícula cuyas dimensiones oscilan entre los 3 y 300 nanómetros. Estas fibras se pueden obtener al romper las estructuras de las plantas vegetales, madera y papel reciclados.

Por ejemplo, a partir de las hojas de Tule es posible obtener nanofibras con un tamaño de partícula de 6.1 nanómetros. ^[24] Los primeros métodos de obtención de nanofibras de celulosa datan de la década de 1980; sin embargo, estos métodos requerían un gran consumo energético,

por lo que las CNF no cobraron relevancia hasta que se redujeron los costos de desestructuración del material a partir de la década de los 2000. Actualmente se siguen realizando estudios para reducir todavía más sus costos de producción.^[25]

Las CNF de alta cristalinidad que se producen en la actualidad tienen propiedades mecánicas notables: pueden alcanzar una fuerza tensora de hasta 500 megapascascales y una rigidez de hasta 200 gigapascascales. Es remarcable que un polímero presente dichas propiedades mecánicas ya que son similares a las de metales como el aluminio y el kevlar respectivamente. Se reporta en literatura que las nanofibras obtenidas a partir de pulpa de plantas y pulpa de madera son las que presentan un mejor módulo elástico en la dirección axial, logrando soportar presiones de hasta 105 GPa y 100 GPa respectivamente. ^[26]

Síntesis de las nanofibras de celulosa

El método original para producir CNF consistía en una hidrólisis ácida y después una ultrasonificación que producía una red de fibras con débiles uniones mediante puentes de hidrógeno. Actualmente existen diferentes métodos para obtener nanofibras de celulosa a partir de la celulosa pura extraída de las plantas, a continuación, se enlistan los cuatro más importantes:

- a) Electrospinning: También llamada técnica de electrohilado, es una técnica capaz de producir fibras poliméricas con diámetros nanométricos y tiene un costo de operación relativamente bajo. El equipo cuenta con una bomba con capacidad de inyección que se conecta a una aguja capilar, también cuenta con una fuente que produce un voltaje elevado y un colector cilíndrico. En este proceso es necesario que la celulosa este disuelta en otra sustancia, un ejemplo de solvente es la mezcla etilendiamina con yoduro de potasio. La sustancia es impulsada hacia la aguja, entre la punta de la aguja y la placa colectora metálica se crea un campo eléctrico debido a una diferencia de potencial producida gracias a la fuente de alto voltaje. En la punta de la aguja la disolución forma una gota, una vez que la tensión superficial en la gota es superada por la fuerza del campo eléctrico se expulsa un chorro de la sustancia que forma hilos en el cilindro colector. Las propiedades de los hilos que produce esta técnica se ven afectadas por los parámetros

con los que se opere el equipo. Las propiedades finales del material dependen de la composición de la disolución y de la velocidad con la que esta es alimentada. La intensidad del campo eléctrico y la distancia entre la punta de la aguja y el colector cilíndrico también repercuten en las características morfológicas de los hilos. [26]

- b) Hidrólisis ácida: Este método ha demostrado ser eficaz para separar las microfibras de celulosa de las nanofibras de celulosa. Para realizar este procedimiento se utilizan ácidos como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido tetraoxofosfórico. Durante el proceso las fibras de nanocelulosa se cargan electronegativamente gracias a la esterificación de los grupos hidroxilos cuando reaccionan con los iones sulfatos. Los parámetros que modifican la morfología de las nanofibras en este proceso son la temperatura de la reacción, la duración de esta y la cantidad de ácido que se utilice con respecto al soluto. [27]
- c) Hidrólisis alcalina: Este procedimiento consiste en una separación parcial de las fibras de celulosa de las paredes celulares, para posteriormente mejorar las propiedades de la celulosa tanto física como químicamente. Para lograr este procedimiento se utiliza regularmente una solución diluida de hidróxido de sodio. Si se utilizan concentraciones de NaOH inferiores al 10% se puede hacer la síntesis con altas temperaturas, mientras que concentraciones superiores al 10% requieren de bajas temperaturas. Si únicamente se tiene como objetivo el aislamiento de las nanofibras entonces es posible utilizar peróxido de ácido clorhídrico en combinación con 5% de agua y 18% de hidróxido de potasio. Utilizando el procedimiento anterior se han logrado obtener fibras con diámetros promedio de entre 3 y 5 nanómetros. [28]
- d) Métodos mecánicos: Son los menos convenientes por su alto consumo energético, pero son de interés ya que no requieren reactivos químicos. El refinamiento convencional se puede utilizar para producir nanofibras de celulosa, sin embargo, sus principales desventajas son la capacidad para retener el agua y los altos gastos de energía. También es posible utilizar el método de machacamiento, aunque este método priva a las nanopartículas de celulosa de contar con buena cristalinidad y también vuelve más

soluble al polímero. Una versión mejorada del machacamiento es el “cryocrushing” en donde se provee de agua a la celulosa hasta provocar su hinchamiento y posteriormente esta es introducida en nitrógeno líquido, con esta técnica las CNFs obtenidas tienen un menor diámetro y una mayor área superficial específica.^[29]

1.5.2 Nanocristales de celulosa (CNC)

Los nanocristales de celulosa (CNC, por sus siglas en inglés) son un material que causa interés por sus buenas propiedades mecánicas. Las CNC presentan un módulo de Young similar al del Kevlar (uno de los metales más resistentes), esto gracias al orden que presenta su estructura y a los enlaces de hidrógeno que unen las cadenas de celulosa. Adicionalmente, la estructura de la nanocelulosa le otorga un fuerte momento dipolo eléctrico y tendencia al diamagnetismo (es repelida por los imanes).

Las CNC tienen diversas aplicaciones potenciales a nivel industrial. Pueden ser ser útiles en la industria del petróleo y del gas, ya que pueden fungir como: estabilizantes, espesantes, apuntalantes o agentes de refuerzo.

En la industria de la medicina se puede aprovechar que el material es inerte y no es tóxico. En este ámbito se podría utilizar para ayudar en la liberación controlada de medicamentos, ingeniería de tejidos, biosensores y bioadhesivos.^[23]

Síntesis de CNC

Para obtener los CNC se puede partir de plantas, bacterias e incluso animales acuáticos como las ascidias. Antes de emplear alguna técnica para obtener los CNC se debe realizar un pretratamiento de la biomasa que será utilizada. Se debe eliminar la lignina y hemicelulosa utilizando un despulpado químico y un posterior blanqueado con agentes oxidantes. Este pretratamiento facilita la extracción de la nanocelulosa y también mejora la uniformidad y pureza de las fibras obtenidas. Posteriormente se puede aplicar una de las técnicas descritas a continuación:

- a) Hidrólisis: Para esta técnica se utiliza ácido sulfúrico, el proceso de hidrólisis afecta a las secciones no cristalinas del material ya que estas no resisten la acción del ácido. Una vez que se han eliminado las regiones no cristalinas se diluye la mezcla con agua para detener la hidrólisis y se realiza una diálisis para eliminar el ácido restante. Finalmente, para que la dispersión sea más estable y uniforme se realiza un baño de ultrasonidos (se emiten ondas sonoras de alta frecuencia).
- b) Oxidación: La biomasa es sometida a una oxidación con persulfato amónico a 60°C. Finalmente se realiza un secado por pulverización en spray, esto permite controlar mejor el tamaño de los cristales. El resultado son CNC con baja polidispersidad.^[23,30]

1.5.3 Nanocelulosa Bacteriana (BNC)

La nanocelulosa bacteriana está muy presente en la naturaleza, se genera cuando los microorganismos fermentan los azúcares y carbohidratos presentes en las plantas. Inicialmente este material tuvo presencia en la industria de los alimentos, pero los estudios recientes han demostrado que puede tener aplicaciones biomédicas, por ejemplo, apósitos para heridas o incluso implantes. Lo anterior es gracias a la biocompatibilidad del material y a que no es tóxico.
[23]

Síntesis de BNC

El método de síntesis de BNC depende de la aplicación que se le dará, ya que el método utilizado para producirla influye en sus propiedades físicas y mecánicas. Las principales técnicas para producir este material se enlistan a continuación:

- a) Fermentación de cultivo estático: Los microorganismos se reproducen aprovechando el oxígeno disuelto en el medio de cultivo, y sintetizan celulosa en el medio líquido. La celulosa se va formando en capas, estas quedan suspendidas en el medio de cultivo conforme avanza el tiempo. Se obtiene celulosa en forma de gel, que representa aproximadamente el 1% del peso total del cultivo. Mediante este método se puede

obtener nanocelulosa con altos niveles de pureza y cristalinidad, pero es necesario mantener un control riguroso del pH y de la temperatura. El principal inconveniente de este método radica en los largos tiempos de espera para que se complete la fermentación.

- b) Fermentación de cultivo agitado: Esta técnica se realiza en reactores de tanque agitado y puede ser en lotes o continua. El resultado final son pellets de celulosa bacteriana o aglomeraciones amorfas de las fibras. Con esta técnica se logra obtener la celulosa en menos tiempo, sin embargo, la productividad es baja debido a que la agitación favorece la aparición de células que consumen el sustrato y no producen celulosa.^[31]

1.6 Compósito

Un compósito es la unión de dos o más componentes distintos que actúan mejor combinados que separados. Uno de los componentes es la matriz, mientras que el otro u otros actúan como modificadores. Algunos compósitos se encuentran presentes en la naturaleza, por ejemplo, los huesos en el cuerpo humano son un compósito de calcio y fibras de colágeno. El ser humano también ha elaborado compósitos desde la antigüedad, siendo el adobe uno de los primeros en ser elaborados. El adobe es un compósito formado a partir de la combinación de la madera y la paja.

En un compósito el componente de mayor volumen se denomina “fase matriz”, y es un componente que regularmente no tiene una densidad elevada. El compósito también cuenta con una “fase de refuerzo” que posee una mayor resistencia a las tracciones que la fase matriz. Usualmente la fase de refuerzo está elaborada a base de fibras. El término compósito en la actualidad se utiliza generalmente para diferenciar a los compuestos con matriz polimérica de aquellos compuestos cuya matriz es a base de cemento o yeso. El comportamiento del compósito depende de las interacciones entre la matriz y la fase refuerzo, así como de la orientación, tamaño y distribución de las fibras. Con base en los componentes seleccionados se pueden mejorar propiedades como la resistencia mecánica, la rigidez, la durabilidad y la resistencia al impacto. ^[32]

Clasificación de los compósitos

Los compósitos se pueden clasificar principalmente en tres tipos:

- a) Compósitos particulados: La fase que se encuentra inmersa en la matriz de estos compósitos tiene partículas cuya forma es muy similar a la de una esfera. La ventaja de estos compósitos es que les otorgan a los materiales una dureza superior, el concreto es un ejemplo de ello.
- b) Compósitos fibrosos: La fase de refuerzo en este tipo de compósitos se forma a partir de fibras. A su vez, las fibras que lo componen pueden ser fibras largas, fibras cortas o con fibras que forman mallas ortogonales. Estos compósitos tienen muy buenas propiedades tensiles, pueden doblarse y son elásticos.
- c) Compósitos laminados: En esta clasificación los compósitos tienen fases laminares con alternancia y con espesores que pueden ser distintos. Cada capa le otorga al compósito una mayor fuerza, por lo que se pueden fabricar materiales muy resistentes con este tipo de compósitos. ^[32,33]

En la figura 1.5 se muestra un esquema de los compósitos particulados y los compósitos fibrosos con fibras largas y cortas. Los compósitos con una fase de refuerzo a base de fibras cortas se observan más reforzados en el esquema. ^[34]

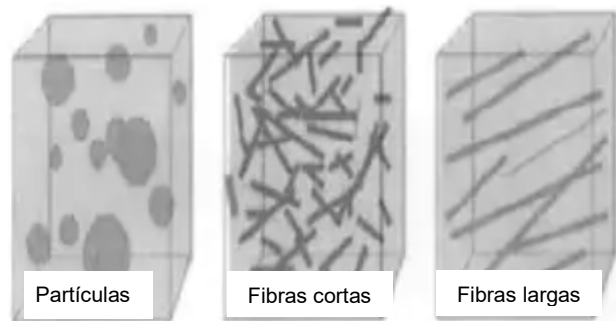


Figura 1.5 Fase matriz y fase refuerzo de los compósitos particulados y compósitos fibrosos. ^[34]

1.7 Nanoestructuras

Las nanoestructuras son materiales que generalmente tienen un tamaño que oscila entre uno y diez mil nanómetros. Estas estructuras son atractivas para la investigación ya que presentan propiedades que no poseen los materiales encontrados en la naturaleza, por ejemplo: efectos de dimensionalidad reducida, efectos de proximidad, una magnetorresistencia muy elevada y anomalías mecánicas.

Los materiales a nano escala pueden tener diferentes estructuras. Los “arrays” son cúmulos cuya organización sigue una geometría regular. Las “heteroestructuras” son otro tipo de acomodo que consiste en películas delgadas yuxtapuestas. Finalmente, las “superredes” también están conformadas por películas, pero estas se repiten de manera periódica.

Para preparar las nanoestructuras existe la opción de utilizar métodos químicos de autoagregación de moléculas que contienen los elementos de interés y también está la alternativa de usar métodos metalúrgicos que se basan en el control de crecimiento y la nucleación de las fases homogéneas. Dentro de los procesos físicos el más utilizado es la combinación de algún proceso de crecimiento de películas delgadas y la litografía.

Los procesos más empleados para el crecimiento de películas son la pulverización catódica y la epitaxia de haces moleculares, mientras que los métodos de litografía por lo general implican la creación de una máscara con perforaciones de geometría igual a la deseada. La máscara puede ser de distintos materiales, como el polimetilmetacrilato o el óxido de aluminio. Un ejemplo de litografía es la litografía de haz de electrones (también conocida como rayos X) en donde la radiación afecta las propiedades químicas de la máscara.

Para caracterizar estos materiales a nanoescala es necesario utilizar métodos muy puntuales ya que los átomos superficiales representan una fracción muy importante del total de átomos y, por lo tanto, los cambios en la concentración y los defectos repercuten fuertemente y en ocasiones dominan las propiedades físicas.

Las técnicas de caracterización deben ser cuantitativas y contar con la capacidad de determinar a nivel atómico las propiedades como la expansión de la red, la rugosidad y la interdifusión entre otros. La combinación de estas técnicas y los métodos de preparación permite optimizar propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas.

Un ejemplo de estos métodos de caracterización es la dispersión de rayos X o de neutrones, la cual permite determinar cuantitativamente las propiedades relacionadas con la estructura de los sólidos. Adicionalmente existe la técnica de refinamiento de Rietveld, esta técnica permite determinar la posición atómica y la composición de materiales complejos en bulto. Dicha caracterización ajusta numéricamente (de manera no lineal) los datos de difracción de rayos X, para lo cual se utilizan modelos con parámetros estructurales y composicionales como los parámetros ajustables.

Es importante puntualizar que el uso de rayos X para caracterizar nanoestructuras continúa siendo limitado, esto se debe a que estos materiales son muy recientes y algunas técnicas de refinamiento de datos no son directamente aplicables al momento de caracterizar estas nanoestructuras. Las propiedades de las nanopartículas pueden variar de acuerdo con el tamaño que poseen, particularmente las propiedades fisicoquímicas están determinadas por las interacciones de los electrones o entre iones y electrones debido a que pueden modificarse características con los niveles energéticos de acuerdo al espacio confinado en el que se encuentren y el tipo de material que se emplee en su elaboración. Se puede experimentar con distintas geometrías y proximidad entre las nanopartículas, por lo tanto, su potencial es muy grande. [35]

1.8 Nanopartículas de plata (NPAg)

Las nanopartículas de plata (NPAg, abreviación que incluye el símbolo químico de la plata y las iniciales en inglés de nanopartículas) han sido objeto de investigación a través de los años dadas sus aplicaciones en diversos campos como la electrónica, química y medicina. Múltiples estudios recientes comprueban la efectividad de este material para eliminar bacterias, hongos e incluso virus. [36-38]

Incluso en la actualidad no se comprende al cien por ciento el mecanismo bactericida de las AgNP. La teoría más aceptada sugiere que el contacto de las AgNP con la pared celular le ocasiona un daño a la membrana y una posterior fuga del contenido de la célula. Otros estudios reportan que las AgNP interaccionan con las enzimas encargadas del proceso respiratorio de las células, en esta interacción se producen los radicales libres O_2^- , OH^- y también H_2O_2 , lo cual ocasiona un daño oxidativo a las células.^[39]

Síntesis de nanopartículas de plata.

La forma más convencional para producir nanopartículas de plata es utilizando la dispersión coloidal de nanopartículas de plata mediante química húmeda. En este proceso se produce una reducción de los iones de Ag^+ en un precursor (usualmente nitrato de plata). Los agentes reductores más utilizados son $NaBH_4$ y N_2H_4 dado que son fuertes agentes reductores. También es posible realizar esta síntesis utilizando polímeros, ejemplo de ello es que se puede utilizar la polivinilpirrolidona (PVP).^[40]

El primer paso para realizar en esta ruta de síntesis es preparar una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) con agua destilada o desionizada (para evitar la interferencia de iones contaminantes). Esta solución actuará como el precursor metálico (de aquí se obtienen los iones Ag^+). Después se adiciona lentamente el agente reductor para iniciar la reacción redox y formación de los átomos neutros Ag^0 (a partir de estos se inicia el proceso de nucleación y formación de las nanopartículas de plata).

La mezcla debe agitarse y dejarse un tiempo en reposo. Posteriormente la mezcla debe ser agitada y calentada, el tiempo de agitación y la temperatura depende del agente reductor que se utilice. Utilizando PVP se ha logrado producir las nanopartículas de plata agitando durante 3 minutos a temperatura ambiente y posteriormente durante 2 horas a 85 grados centígrados. A continuación, se debe dejar enfriar la mezcla hasta que ésta alcance la temperatura ambiente para posteriormente realizar un lavado y así evitar impurezas en las nanopartículas.^[40]

Para caracterizar las nanopartículas se puede utilizar microscopía electrónica y espectroscopia. Con el método mencionado anteriormente se produjeron nanopartículas de plata con un tamaño promedio de partícula de 30 nm, por lo cual es posible sintetizar este material utilizando un procedimiento que no implica un alto coste.^[41]

También se puede utilizar el citrato de sodio como agente reductor y trabajar a de 80°C. La desventaja es que la variación en el tamaño de las nanopartículas es muy grande (pudiendo oscilar entre los 20 y 600 nm). Además, la morfología de estas nanopartículas también varía y se pueden obtener nanopartículas con forma de poliedros y de nanoplatos.^[42]

También es posible sintetizar nanopartículas de plata utilizando una lámpara UV. Se mezcla una solución de 25 ml de polimetilmetacrilato con una concentración de 10 mM con otra solución de 25 ml de nitrato de plata con una concentración de 10 mM. Está comprobado que para que este procedimiento funcione se la mezcla debe tener un pH de 4 y debe permanecer en agitación durante una hora en presencia de una lámpara UV. Las AgNP obtenidas mediante este método presentan forma esférica y tienen una ligera oscilación en tamaño, siendo el límite superior 10 nm.^[43]

1.9 Carbonato de Calcio

Este compuesto, cuya estructura se ilustra en la figura 1.6, se encuentra formado por una molécula de carbono y tres moléculas de oxígeno. Su abundancia en la naturaleza es muy notoria, ya que este compuesto forma parte de la estructura de las corazas de algunos organismos como los moluscos y los corales. El compuesto presenta un alto nivel de blancura, casi no absorbe aceites y su capacidad de dispersión es favorable, por lo que es un compuesto de gran valor en la fabricación de polímeros. El carbonato de calcio se puede utilizar para fabricar compósitos con polímeros, por ejemplo, con el PVC y las poliolefinas. El carbonato de calcio aumenta la resistencia máxima a la tracción, el módulo de elasticidad y el esfuerzo a la ruptura. También se puede utilizar como aditivo en la fabricación de pinturas para conseguir mejores colores y otorgarles capacidad hidrofóbica.^[44]

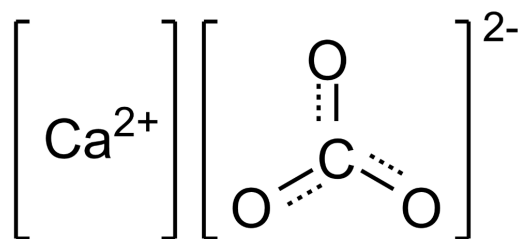


Figura 1.6 Estructura química del carbonato de calcio.^[44]

Se puede sintetizar el carbonato de calcio en el laboratorio a partir de diversos reactivos (por ejemplo, con la precipitación de fosfatos en disolución acuosa). Las partes más importantes de dicho proceso son la mezcla de los reactivos, la supersaturación, la nucleación, el crecimiento, la obtención de partículas primarias, la agregación, la formación del gel inestable, la reorganización de las partículas, la fragmentación y finalmente la recristalización. En la figura 1.6 se presenta en un diagrama el proceso de formación de las 3 fases cristalinas más estables del carbonato de calcio, siendo estas la vaterita, la calcita y la aragonita.

El carbonato de calcio ha demostrado poder interactuar favorablemente con los polímeros hidrosolubles y polielectrolitos naturales, como el quitosano, logrando hacer más fáciles los procesos de mineralización dentro de las matrices orgánicas. El carbonato de calcio puede modular la morfología y el tamaño de las partículas formadas en la matriz del compuesto, lo cual influye en la rigidez, cristalinidad y las propiedades mecánicas del material compuesto.

El grado de hidratación del carbonato de calcio influye en sus propiedades físicas, estabilidad y comportamiento en los procesos de síntesis. Las formas anhidras, por ejemplo la calcita y la aragonita, son más estables. Las versiones hidratadas, como $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, generalmente aparecen solo de forma transitoria en los procesos de precipitación, nucleación o recristalización. Las formas hidratadas del carbonato de calcio tienen mayor porosidad, menor densidad cristalina y una mayor tendencia a agregarse.

Además, las condiciones de síntesis como el pH, la temperatura, la concentración de los reactivos y la presencia de agentes orgánicos permite dirigir la formación de fases cristalinas específicas del carbonato de calcio ya que estos factores influyen en la cinética de nucleación, el crecimiento cristalino y en la distribución del tamaño de partícula. ^[45]

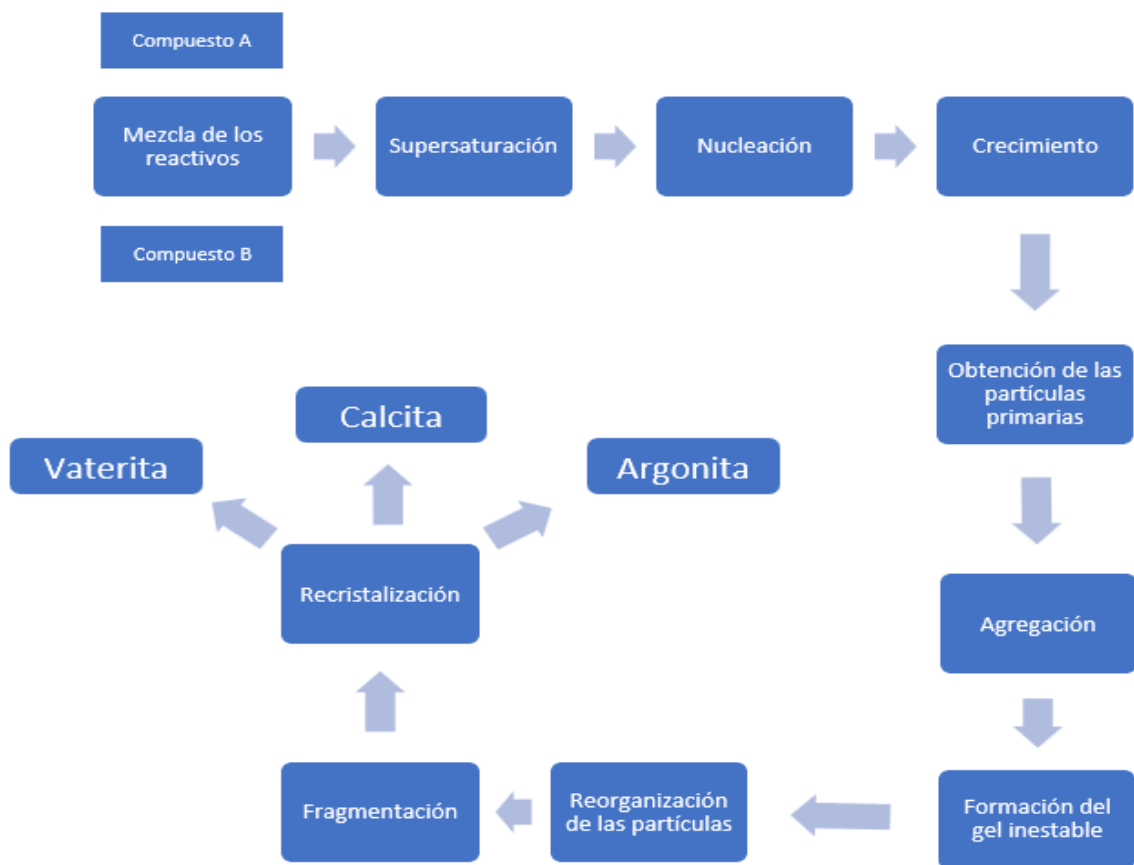


Figura 1.7 Proceso de estabilización de las 3 principales fases cristalinas de carbonato de calcio.

1.10 Técnicas de caracterización

Es fundamental determinar las propiedades del polímero producido ya que de esta manera se pueden establecer los parámetros óptimos para su procesamiento (incluyendo métodos y condiciones de operación).

1.10.1 Análisis por Microscopía Óptica

Mediante el uso de microscopía óptica como técnica de caracterización se puede obtener información acerca de la morfología de las películas, detectar rápidamente elementos contrastantes en la superficie de la película, comparar visualmente las distintas formulaciones, observar aglomeraciones de los materiales de relleno y defectos en la superficie de la película.

La microscopía óptica es un método de caracterización de bajo costo y los resultados se pueden obtener rápidamente. Esta técnica permite realizar análisis preliminares sin alterar la muestra, lo cual es muy útil en las fases tempranas de la investigación.

El microscopio óptico consta principalmente de un objetivo, un ocular, una fuente de luz y un condensador. El objetivo es la lente que está más cerca de la muestra, es un elemento muy importante ya que sus características como la distancia focal, apertura, corrección de aberraciones y calidad óptica determinan la magnificación posible y la resolución de la imagen. El ocular amplifica la imagen captada por el objetivo, para que el observador pueda visualizar correctamente la imagen. El ocular puede ser reemplazado por una cámara para observar las imágenes en una computadora. La fuente de luz es una lámpara que proporciona la iluminación necesaria para la correcta observación de la muestra. El condensador es un conjunto de lentes y diafragmas que regulan el brillo, contraste y la uniformidad del haz de luz.

El modo de microscopia de campo claro utiliza luz blanca para iluminar la muestra. Cuando la luz pasa a través de la muestra se forma una imagen con zonas contrastadas, ya que los distintos índices de refracción de las partes de la muestra favorecen la dispersión o la absorción de la luz creando zonas claras y oscuras. En este modo de microscopia no se utilizan filtros para seleccionar una longitud de onda específica que ilumine la muestra

En el modo de microscopia de fluorescencia se utiliza una luz de color azul o verde, además la muestra se tiñe con un colorante llamado fluoresceína isocianato que absorbe luz en una región del espectro visible y emite luz a una longitud de onda mayor. Con este modo se pueden obtener imágenes con un contraste más elevado que con la microscopía de campo claro, lo cual permite identificar con mayor precisión los componentes de la muestra. ^[46]

1.10.2 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite identificar las fases cristalinas de los materiales, detectar la presencia de componentes, evaluar el grado de cristalinidad e identificar las interacciones o cambios estructurales entre los componentes de una muestra.

Esta técnica se basa en la forma en que interactúan los rayos X y los planos atómicos de los cristales del material analizado. El haz puede ser reflejado por los planos atómicos y en ciertos ángulos las reflexiones se pueden reforzar entre sí, formando una interferencia constructiva que da como resultado una señal que se gráfica en el espectro del DRX. En las gráficas de DRX se gráfica el ángulo 2θ y la intensidad en unidades arbitrarias.

Cada material presenta un patrón de difracción característico (también conocido como huella dactilar), de esta manera es fácil comparar los resultados obtenidos en un análisis DRX con una base de datos para determinar la presencia de un componente en la muestra analizada. Además, también se puede hacer una comparación con otros datos experimentales para identificar las fases cristalinas presentes en los componentes analizados.

Mediante la difracción de rayos X también es posible calcular el tamaño de los cristales de los componentes analizados. Esto se logra analizando el ancho de los picos de difracción en el espectro DRX. Cuando hay presencia de cristales muy pequeños los picos del espectro se vuelven más anchos como consecuencia de la difracción y del desorden a largo alcance (en presencia de cristales muy pequeños el orden de estos solo logra mantenerse en ciertas áreas). Este comportamiento se puede cuantificar mediante la ecuación de Scherrer. ^[47]

1.10.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia SEM es una técnica avanzada para analizar la morfología de los materiales y la distribución de los componentes que integran los materiales compuestos en un rango que va de los micrómetros a los nanómetros. Esta técnica permite observar si la muestra tiene rugosidad, poros, continuidad de los componentes, si los agregados están distribuidos dentro o sobre la matriz, el tamaño de partícula de los agregados y la existencia de aglomeraciones o defectos morfológicos que puedan influir en las propiedades deseadas del material. Este análisis es ampliamente utilizado en el estudio de nanocompuestos para confirmar la correcta incorporación de los refuerzos en la matriz.

El SEM funciona haciendo incidir un haz de electrones acelerados sobre la muestra. Cuando los electrones del haz de luz chocan con los átomos de la muestra se producen señales que el sistema convierte en imágenes de alta resolución. Los electrones secundarios al provenir de las capas externas de la muestra proporcionan información acerca de las texturas, relieve y forma de las nanopartículas.

Los electrones retrodispersados ofrecen contraste composicional, los elementos que tengan un mayor número atómico aparecerán más brillantes en la imagen. Para el estudio de las nanopartículas se pueden ajustar parámetros como el voltaje de aceleración, la corriente del haz, la distancia de trabajo y se pueden utilizar detectores específicos para optimizar la resolución de las imágenes captadas.

Adicionalmente se puede realizar un estudio llamado Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS, por sus siglas en inglés) para determinar la composición elemental local de la muestra. El haz de electrones del SEM también excita átomos que emiten rayos X característicos de cada elemento, estos rayos X son analizados para determinar su energía e intensidad y de esta manera identificar que elementos están presentes en esa sección de la muestra. En el espectro del EDS se gráfica en el eje X la energía de los rayos X emitidos por los átomos de la muestra y en el eje Y se gráfica cuantos rayos X de cada tipo fueron detectados. [48, 49]

1.10.4 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier es una técnica analítica que mide la absorción de radiación infrarroja de las moléculas para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra analizada. Una vez que las moléculas absorben la luz infrarroja estas presentan modos vibracionales (estiramiento y flexión del dipolo eléctrico) distintos, ya que pasan a un estado excitado.

Como resultado de los procesos vibracionales las moléculas presenten un espectro de absorción característico, que también se conoce como “huella digital molecular”. El análisis por IR se realiza usualmente en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . El FTIR emplea un interferómetro de

Michelson que divide la luz policromática para que esta después choque con espejos fijos y móviles para generar un interferograma que es tratado matemáticamente con la transformada de Fourier para producir un espectro de frecuencia.

Los modos vibracionales se pueden modelar a través de la Ley de Hooke, esto implica que la frecuencia de vibración es proporcional a la fuerza de los enlaces y es inversamente proporcional a la masa de los átomos. Los estiramientos simétricos y asimétricos se llevan a cabo a lo largo del eje del enlace, por otra parte, las flexiones alteran el ángulo sin cambiar la longitud del enlace. Hay 4 tipos de flexiones: la flexión de tijera, el balanceo, la flexión fuera del plano y la torsión.

La flexión de tijera es cuando dos átomos se mueven acercándose y alejándose uno del otro dentro del mismo plano (similar a unas tijeras). En el caso del balanceo ambos átomos se mueven al mismo tiempo y en la misma dirección dentro del plano. En la flexión fuera del plano los átomos se mueven de un lado a otro fuera del plano, similar al aleteo de las aves. En el caso la flexión de torsión los átomos se mueven fuera del plano en direcciones opuestas.

Un ejemplo de molécula que presenta este tipo de modos vibracionales es el CH_2 , ya que esta molécula presenta una flexión de tijera en 1465 cm^{-1} , una flexión fuera del plano y una flexión de torsión en el rango de entre 1100 y 1300 cm^{-1} y la flexión de balanceo en 700 cm^{-1} . [50,51]

1.10.5 Método de la norma JIS Z 2801:2000

El método JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801 es una prueba cuantitativa antimicrobiana que se realiza en plásticos, espumas y textiles. Para realizar la prueba primero se prepara una solución con el microorganismo que se utilizará para la prueba, en esta solución debe haber nutrientes para que el microorganismo tenga el potencial de reproducirse. En una caja Petri se inocula la solución con los microorganismos (comúnmente se utilizan *E. coli* y *S. aureus*) y posteriormente se coloca una película del material que se está evaluando para cuantificar el crecimiento microbiano después de 24 horas. Los resultados obtenidos miden la capacidad del material para inhibir el crecimiento de las bacterias y también su capacidad bactericida. [52]

1.11 Antecedentes

Se plantea el desarrollo de un compuesto cuya matriz será el carbonato de calcio, cual se le adicionará la nanocelulosa bacteriana y los nanoestructurados de plata. La potencial aplicación de este polímero es que sea utilizado como envoltorio para alimentos. En los siguientes párrafos se reportan los antecedentes ligados al uso de biopolímeros con esa finalidad.

En 2015, El-Wakil y colaboradores fabricaron un compuesto utilizando gluten obtenido del trigo, nanocristales de celulosa y partículas de dióxido de titanio. Lo anterior con el propósito de obtener un envoltorio para alimentos biodegradable. Se evaluaron las propiedades tensiles, módulo de Young y sensibilidad al agua de los compositos fabricados y se observó una mejora significativa en aquellos que contenían un 7.5% de nanocristales de celulosa y un 0.6% de dióxido de titanio en peso. Adicionalmente, el dióxido de titanio proporcionó un efecto antibacterial contra las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, lográndose una reducción del 98.5% en la población bacteriana cuando se añadieron las nanopartículas de dióxido de titanio a las muestras.^[53]

En 2016, Nguyen y colaboradores fabricaron compósitos de nanocelulosa y nanoquitina como una alternativa al recubrimiento de aluminio en las películas de polipropileno que se usan comúnmente como envoltorios para alimentos. Las concentraciones de nanocelulosa utilizadas fueron 0.2, 0.4 y 0.8 % en peso, mientras que las concentraciones de la nanoquitina fueron 0.8, 1.6, 2.4 y 3.2 % en peso. Para que los alimentos se mantengan frescos durante más tiempo es importante contar con un envoltorio que presente bajas velocidades de transmisión de oxígeno y vapor de agua. Para evaluar la transmisión de oxígeno se utilizó un instrumento Lyssy L100-5000. Se cortaron las películas en forma circular con un área de 50 cm² y se colocaron en medio de dos cámaras, una llena de oxígeno y otra sin oxígeno equipada con un sensor coulométrico. Como resultado se redujo la velocidad de transmisión de oxígeno en 1104.9 cm³/m²(día) en comparación al envoltorio de referencia. La velocidad de transmisión de vapor de agua fue evaluada con base en la norma ASTM E-96. Se logró una discreta reducción de 0.3 g/(m²día) en la velocidad de transmisión de vapor de agua con respecto al material original.^[54]

Sarwar y colaboradores, en 2018, diseñaron un envoltorio sustentable para alimentos a partir de polivinil alcohol con celulosa y nanopartículas de plata. Se observó que las películas sintetizadas presentaron cambios importantes en las propiedades físicas, mecánicas y térmicas con respecto al polivinil alcohol puro. El compuesto con 8% en peso de nanocelulosa y partículas de plata exhibió una mejora de 6.8 MPa en fuerza tensil con respecto al material original. Para evaluar las propiedades mecánicas en este estudio se utilizó la máquina universal de propiedades tensiles. Adicionalmente, se fabricó un compuesto con 0.5 gramos de plata y 12% en peso de nanocelulosa que presentó propiedades antibacteriales contra las bacterias *S. aureus* y *E. coli*.^[55]

Costa fabricó, en 2021, un compuesto de quitosano y nanocristales de celulosa para evaluar su potencial uso como envoltorio para carnes. Se utilizaron diversas concentraciones de nanocristales de celulosa (5, 10, 25 y 50 % en peso). Gracias a la incorporación de estos nanocristales de celulosa se mejoró la estabilidad térmica, la barrera de oxígeno, las propiedades tensiles y el módulo de Young. Adicionalmente, las películas demostraron un efecto bactericida contra las bacterias gram positivas (*S. aureus*) y gram negativas (*E. coli*) y también lograron eliminar el hongo *Candida Albicans*. El envoltorio logró una reducción de velocidad de transmisión de oxígeno de 4.9×10^{-16} m³/smPa con respecto al material original. Las propiedades tensiles presentaron una mejora de 0.95 MPa, mientras que el módulo de Young se incrementó en 2.9 MPa.^[56]

En 2016 Fatah Takabait y sus colaboradores realizaron un estudio en donde se obtuvieron partículas a escala nanométrica de carbonato de calcio a partir de nitrato de calcio tetrahidratado, bicarbonato de sodio y sacarosa (empleada como un aditivo orgánico, en disolución acuosa). El material resultante fue caracterizado mediante difracción de rayos x (utilizando un método cuantitativo) y con microscopia electrónica de barrido.

Cuando la sacarosa fue empleada con una alta concentración (67%) se obtuvieron nanopartículas de carbonato de calcio precipitado principalmente en forma de vaterita (esta fue la fase predominante, representando un 98% del carbonato de calcio sintetizado). Cuando la síntesis se realizó en ausencia del aditivo orgánico se precipitó calcita (polimorfo más termodinámicamente estable) como fase predominante al conformar un 83% del carbonato de

calcio que se obtuvo. La calcita resulta de especial interés debido a su elevada biocompatibilidad. Las nanopartículas de vaterita presentaron una morfología nanoesférica con bordes irregulares, mientras que la vaterita se obtuvo en forma de nanopartículas romboédricas.^[57]

En 2016 Ming-Guo-Ma y colaboradores estudiaron los nanocompuestos hechos a base de carbonato de calcio y celulosa. Para lograr sintetizar estos compósitos se utilizaron diversas técnicas como el método hidrotérmico, el método asistido por microondas, método de coprecipitación y también utilizando sonoquímica. El material producido presentó mejoría en sus propiedades mecánicas, buena biocompatibilidad, mejor biodegradación y bioactividad con respecto a la celulosa. La caracterización de los materiales se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y análisis mecánico dinámico.^[58]

Macclesh del Pino y col. estudiaron en 2021 la incorporación de nanoestructurados de plata en una matriz de nanofibras de celulosa. Mediante el proceso de oxidación de las nanofibras de celulosa se logró integrar los nanoestructurados de plata, dándole una coloración lila a la solución, lo anterior es un procedimiento en un solo paso que resulta económico. Para comprobar el anclaje de la plata en las fibras de celulosa se utilizó la espectroscopía Raman, en los resultados se observaron enlaces carbono-oxígeno-plata en las fibras. Por medio del análisis cristalográfico se corroboró el anclaje de la plata en las fibras de celulosa y además con base en los patrones de difracción se determinó la presencia de nanocubos de plata y plata con cloro. Gracias a los estudios de propiedades ópticas se llegó a la conclusión de que mientras existan más nanoestructurados de plata en las fibras de celulosa el material se vuelve activo incluso frente a la luz visible, convirtiéndolo en un potencial material a utilizarse en la construcción de paneles solares. También se realizó un estudio de Espectroscopia de Impedancia con el que se determinó que el compósito con 10 por ciento de porcentaje en peso de nanoestructurados de plata es idóneo para utilizarse en electrodos o en recubrimientos, lo anterior debido a que el material permite el flujo de electrones y además cuenta con la capacidad para almacenar energía eléctrica. Con base en este estudio es posible afirmar que la celulosa es un excelente material para el soporte de las nanopartículas de plata, ya que el polisacárido permite que los nanocubos se anclen a sus fibras sin atenuar las propiedades de estos.^[59]

2. Metodología Experimental

2.1 Materiales

Para desarrollar la investigación se utilizó hidróxido de sodio marca Fermont con una pureza del 99%; nitrato de plata de la marca Fermont con una pureza del 99.9%; carbonato de calcio de la marca X-Nano con un tamaño de partícula de 30 nanómetros (nm); ácido acético glacial de la marca Fermont con 99.7% de pureza y nanocelulosa bacteriana obtenida a partir de cultivos de madres de vinagre de piña.

2.2 Preparación de la nanocelulosa bacteriana

El primer paso es lavar la BNC que se obtiene del vinagre madre de piña para que se aclare, pierda el olor a piña y alcance un pH de 4 (el cual se reporta en bibliografía como el ideal para que se le incorporen las nanopartículas de plata). Para realizar estos lavados únicamente se emplea agua y etanol. Los lavados se pueden repetir si es necesario, teniendo cuidado de no dañar la estructura fibrilar de la nanocelulosa durante la manipulación.

Se filtra la BNC mediante un colador y se vacía la pulpa en un vaso de precipitado y se añade agua destilada de tal forma que cubra toda la BNC y se deja en agitación durante una hora para eliminar residuos solubles y estabilizar la suspensión. A continuación, la BNC se filtra nuevamente y se deposita en un frasco, se agrega etanol hasta cubrir toda la BNC y se mantiene en reposo durante 24 horas, facilitando la deshidratación parcial y la eliminación de impurezas orgánicas. Posteriormente, se lava nuevamente con agua destilada. Se verifica el pH después de que se haya realizado este primer lavado, si el pH aún no es el deseado se repite el proceso hasta lograr las condiciones deseadas.

En la figura 2.1 se muestra el proceso de lavado. Una vez que la nanocelulosa presenta las condiciones deseadas se almacena en un recipiente con la suficiente agua destilada para que cubra toda la BNC y este recipiente se mantiene en refrigeración.

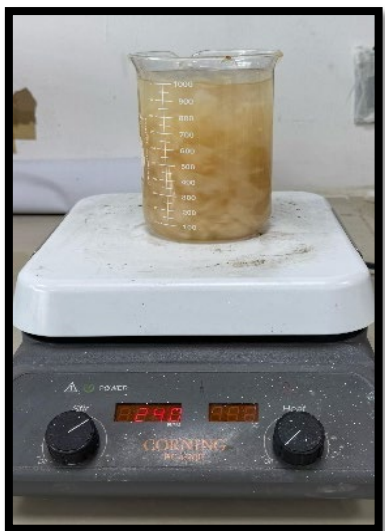


Figura 2.1 Proceso de lavado de la nanocelulosa bacteriana

La nanocelulosa bacteriana obtenida a partir del vinagre de piña muestra una red fibrilar muy densa que dificulta la incorporación homogénea de agregados inorgánicos. Un estudio demuestra que el esfuerzo mecánico es capaz de romper parcialmente la red fibrilar de la celulosa. ^[60]

Como la presente investigación busca generar el menor impacto ambiental posible se utiliza una licuadora convencional para moler la celulosa. Antes de moler la celulosa se remueve el exceso de agua destilada. La celulosa utilizada contiene un 99.5% de humedad, gracias a ello se muele sin añadir más agua. Además, este porcentaje de humedad se toma en cuenta al realizar el pesado de la celulosa.

El proceso de molienda homogeniza la BNC y disminuye la densidad de la red fibrilar, lo anterior incrementa el área superficial expuesta (ya que las fibras que antes estaban aglomeradas ahora están más expuestas) y también aumenta la porosidad (hay más espacios entre las fibras de celulosa) lo cual favorece la interacción con las nanopartículas de plata y carbonato de calcio que se le agregan posteriormente.^[61] Este proceso además simplifica la manipulación de la nanocelulosa y ahorra tiempo al momento de pesarla en la balanza analítica.

2.3 Incorporación de las nanopartículas de plata a la nanocelulosa bacteriana.

El primer agregado inorgánico que se incorpora a la matriz de nanocelulosa bacteriana (BNC) son las nanopartículas de plata (NPAg) mediante un procedimiento *in situ* durante la oxidación de las fibras de celulosa y del nitrato de plata mediante agitación ultrasónica. A diferencia del proceso en la bibliografía consultada se realizará esta incorporación en presencia de una lámpara de sodio. ^[43]

Se preparan soluciones con agua destilada y de nitrato de plata en concentraciones de 50, 75 y 100 ppm. La mezcla debe agitarse para evitar la formación de agregados y lograr una distribución homogénea del nitrato de plata. Las disoluciones preparadas se almacenan en frascos ámbar para que se conserven sin ser afectadas por la luz.

Posteriormente, la BNC se coloca en un vial y en ese vial se añaden 3 ml de la solución de nitrato de plata. El vial es sellado con cinta para evitar que se destape y se introduce en el limpiador ultrasónico. Se coloca una lámpara de sodio cerca del limpiador ultrasónico para ocasionar que el nitrato de plata se oxide liberando iones de plata que se reducen a plata metálica, misma que se deposita en la BNC en forma de nanopartículas de plata. Las vibraciones del limpiador ultrasónico favorecen la mezcla de los componentes y la correcta dispersión de las nanopartículas de plata. Este proceso se ejecuta durante una hora y se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Incorporación de las nanopartículas de plata en la nanocelulosa bacteriana utilizando una lámpara de sodio y un agitador ultrasónico.

El proceso anterior es llevado a cabo por lotes, en cada lote se ponen 6 viales en el agitador ultrasónico. De esas 6 muestras preparadas se toman 2 para realizarles la incorporación del carbonato de calcio y el resto se conservan en refrigeración para su posterior uso.

2.4 Polímero a partir de carbonato de calcio, nanocelulosa y NPAg

Para la incorporación del carbonato de calcio a la mezcla de nanocelulosa y nanopartículas de plata, se debe primeramente someter al carbonato de calcio a un proceso de secado a 105°C (figura 2.3), ya que la humedad presente en el carbonato de calcio dificulta su correcta incorporación en la matriz de nanocelulosa y resulta en películas con notables e irregulares aglomeraciones del compuesto inorgánico.



Figura 2.3 Proceso de secado del carbonato de calcio

El carbonato de calcio tiene una muy baja solubilidad en agua, para facilitar la incorporación del carbonato de calcio en la matriz de BNC se utilizan 5 ml de ácido acético con una concentración del 5% volumen. La cantidad de ácido acético y la concentración óptima se determinaron de forma experimental, evaluando el efecto de diferentes concentraciones y volúmenes. Se buscó obtener una película homogénea utilizando la mínima cantidad de ácido acético necesaria para lograr esa uniformidad.

Se coloca el ácido acético en un vaso de precipitado, se emplea agitación magnética y se adiciona lentamente el carbonato de calcio, después de 10 minutos se añade la BNC con NPAg y se agita constantemente durante 1 hora. Finalmente, la mezcla se transfiere a una charola antiestática y es secada mediante un proceso de casting (a temperatura ambiente) durante 72 horas. Se coloca la mezcla bajo un pabellón para evitar que esta se contamine durante el proceso de casting. Este proceso se muestra en la figura 2.7.

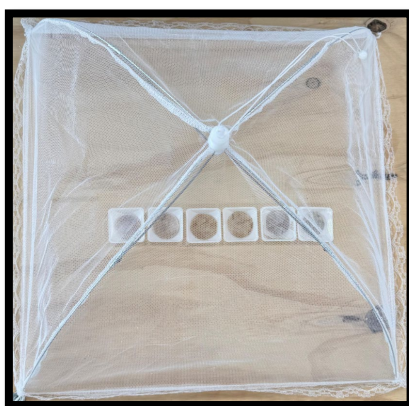


Figura 2.4 Obtención de películas de BNC, Carbonato de Calcio y NPAg mediante un proceso de casting.

2.5 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos A se realizó con el propósito de analizar las propiedades de las películas de BNC y carbonato de calcio, sin adicionarles NPAg. La tabla 2.1 muestra las diferentes concentraciones empleadas.

Tabla 2.1 Diseño de experimentos para la serie A

Muestra	BNC (PPH)	Carbonato de calcio (PPH)
A1	20	100
A2	60	100
A3	80	100
A4	100	100

El diseño de experimentos B permitió analizar el comportamiento de las películas con una cantidad variable de BNC y cantidades fijas de carbonato de calcio y NPAg. En la tabla 2.2 se encuentran las concentraciones de las películas hechas en este diseño de experimentos.

Tabla 2.2 Diseño de experimentos para la serie B

Muestra	BNC (PPH)	Carbonato de calcio (PPH)	NPAg (ppm)
B1	20	100	100
B2	40	100	100
B3	60	100	100
B4	80	100	100

Para evaluar el efecto de la plata en las propiedades antimicrobianas del material se elaboraron muestras con una cantidad variable de NPAg. La tabla 2.3 reporta las concentraciones de los componentes en cada muestra elaborada para el diseño de experimentos C. Para este bloque de experimentos se eligió una concentración intermedia de BNC para facilitar la comparación entre diferentes formulaciones y asegurar que las diferencias observables entre las muestras fueran atribuibles a la variación de NPAg. Los experimentos B y C tienen una formulación en común, pero cada uno estudia factores distintos y se emplean en caracterizaciones distintas.

Tabla 2.3 Diseño de experimentos para la serie C

Muestra	NPAg (ppm)	BNC (PPH)	Carbonato de calcio (PPH)
C0	0	40	100
C1	50	40	100
C2	75	40	100
C3	100	40	100

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Microscopia Óptica

Para obtener más detalles de la estructura de las películas estas se analizaron con un microscopio Carl Zeiss AX10 utilizando un aumento de 5X en el modo de campo claro (también conocido como modo BF, utiliza luz blanca) y en el modo de microscopía de fluorescencia (también conocido como modo FITC, utilizando luz azul). Se utilizó una cámara Moticam y el software Motic Images Plus para obtener las imágenes digitales. Con esta técnica de caracterización se analizaron las muestras de los diseños de experimentos de las series A y B.

2.6.2 Pruebas de inhibición fúngica

Las pruebas se realizaron con base en la norma JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801 la cual establece un método estandarizado para evaluar la actividad microbiana en películas. En esta prueba se inocula un organismo en la muestra y se realiza un recuento de unidades formadoras de colonias (UFC/ml) en un tiempo cero y transcurridas 24 horas. Para realizar esta prueba se inoculó el hongo *Fusarium oxysporum* en las películas de la serie C, asegurando condiciones controladas de humedad y temperatura durante el periodo de exposición. Las pruebas se realizaron por triplicado.

2.6.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

Se les realizó el análisis por DRX a dos películas. La primera película cuenta con carbonato de calcio y nanocelulosa (muestra C0), mientras que la segunda tiene carbonato de calcio, nanocelulosa y nanopartículas de plata (muestra C3). La técnica se llevó a cabo en un rango de 0° a 100° (ángulo 2θ) pero se reportan resultados hasta 70° dado que no hay presencia de picos significativos en el resto del espectro. Se utilizó el software Origin para graficar los resultados de ambas pruebas.

2.6.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Esta prueba se llevó a cabo en un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer con el objetivo de detectar los grupos funcionales en las películas elaboradas con las concentraciones especificadas en el diseño de experimentos para la serie B. Las muestras se colocaron en un módulo ATR. Antes de realizar el análisis de las muestras se obtuvo un background con el objetivo de eliminar señales provenientes del equipo y del ambiente. La resolución utilizada para el análisis fue de 4 cm^{-1} y se utilizaron 12 barridos. Los resultados se graficaron utilizando el software Origin.

2.6.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se analizó una película compuesta por 40 PPH de nanocelulosa, 100 PPH de carbonato de calcio y 100 PPM de nanopartículas de plata mediante microscopía electrónica de barrido. Con base en las micrografías obtenidas mediante el SEM se puede hacer un análisis más detallado de la morfología de la película, identificar aglomeraciones y la presencia de las nanopartículas de plata.

3. Resultados

3.1 Análisis visual

En la figura 3.1 se muestran las películas obtenidas empleando únicamente nanocelulosa bacteriana y carbonato de calcio. Las películas mostradas en la figura tienen las concentraciones establecidas en el diseño de experimentos A. Las películas a simple vista muestran una distribución homogénea del carbonato de calcio en todo el rango de concentraciones. Conforme aumenta la concentración de la nanocelulosa las películas se vuelven más traslúcidas, aunque a simple vista y en este rango de concentraciones este detalle se aprecia en menor medida.

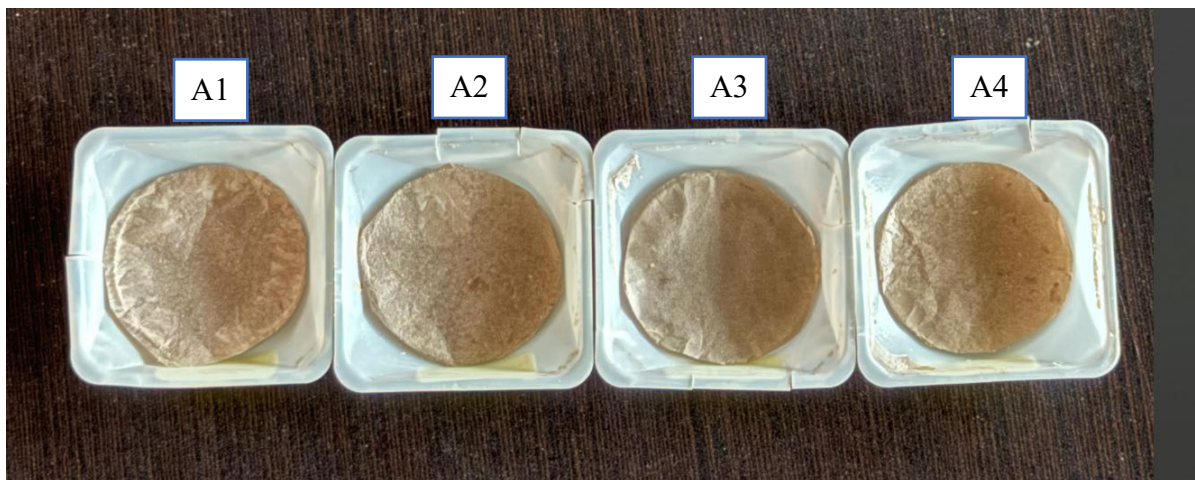


Figura 3.1 Películas obtenidas a partir de carbonato de calcio y nanocelulosa bacteriana.
(Serie A).

Las películas con nanocelulosa bacteriana, carbonato de calcio y nanopartículas de plata se muestran en la figura 3.2. Las concentraciones de nanocelulosa empleadas para estas películas son las indicadas en el diseño de experimentos B. A simple vista las películas con NPAg tienen un color más oscuro que las de la serie A y se observan zonas heterogéneas producto de la interacción de las nanopartículas de plata con los otros componentes. La textura de las películas es similar independientemente del uso de las nanopartículas de plata. Después del proceso de casting no queda impregnado el olor del ácido acético empleado durante el proceso de mezclado. No se realizan tratamientos posteriores al proceso de casting.

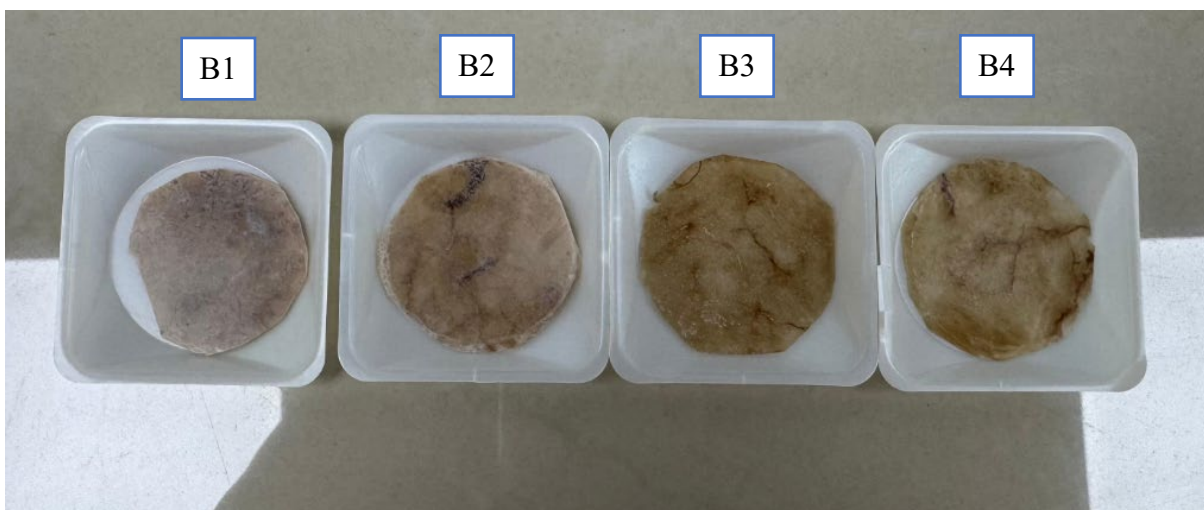


Figura 3.2 Películas obtenidas a partir de carbonato de calcio, nanocelulosa bacteriana y nanopartículas de plata. (Serie B).

3.2 Microscopia Óptica

En la figura 3.3 se observan las micrografías de las películas de BNC con carbonato de calcio de la serie A. Las películas con una concentración de BNC igual o mayor a 60 PPH son las que presentan una mayor similitud entre sí y también una estructura más ordenada.

Con estas micrografías se observa que la BNC es la matriz, mientras que el carbonato de calcio a pesar de estar en una mayor concentración actúa como un refuerzo ya que no forma una estructura continua. La nanocelulosa tiene una superficie con una gran cantidad de grupos hidroxilo, lo cual facilita su funcionalización. Además, su estructura fibrilar favorece la estabilización de las partículas inorgánicas ya que esta red tridimensional evita que las partículas formen aglomerados.^[61]

La micrografía de la muestra A1 corresponde a la muestra con una concentración de 20 PPH de BNC, se puede observar que hay una mayor cantidad de zonas heterogéneas en comparación a las micrografías con mayores concentraciones de BNC, además es la única micrografía que presenta una matriz con zonas ópticamente menos densas o de espesor reducido (la luz pasa con mayor facilidad a través de estas zonas).

Esto indica que la estructura de la matriz es menos compacta y con menor grado de fibrilación, lo cual podría influir en la permeabilidad y en las propiedades mecánicas del material (la rigidez y resistencia del compuesto, por ejemplo).

Con esta baja concentración es evidente que la BNC no es capaz de estabilizar lo suficiente a las partículas del carbonato de calcio, lo cual tiene como resultado una distribución heterogénea y mayor formación de aglomerados. Las zonas ópticamente menos densas o de espesor reducido indican que es necesario utilizar una mayor concentración de BNC para que la matriz sea más uniforme y no tenga espacios con una deficiente cantidad de material.

La muestra A2 (figura 3.3) tiene una concentración de 60 PPH de BNC, esta presenta una superficie más homogénea y no se observan zonas con espesor reducido. La celulosa formó una red fibrilar más densa ya que esta muestra tiene una concentración de BNC tres veces mayor que la muestra A. Sin embargo, la densidad fibrilar no es uniforme ya que algunas zonas presentan un oscurecimiento que indica una mayor concentración del material a comparación de otras zonas.

Las zonas con mayor densidad local de fibrillas (que se observan mayormente en la muestra B, pero que también están presentes en las otras muestras) deja en evidencia que el proceso de autoensamblaje de la celulosa puede presentar irregularidades que se le pueden atribuir a las fuerzas capilares generadas por la evaporación del agua y a la presencia de carbonato de calcio (un agregado inorgánico).

Tomando en consideración que el proceso de secado de las películas se realiza a temperatura ambiente es esperable que el proceso de evaporación del agua afecte la uniformidad en la red fibrilar de la BNC ya que se forma un gradiente de humedad que hace que unas zonas conserven agua por más tiempo que otras ocasionando un proceso de compactación de fibrillas no uniforme. Lo anterior es abordado en un estudio que demuestra que el proceso de secado seleccionado influye considerablemente en la formación de la red fibrilar dando como resultado películas con mayor o menor uniformidad. ^[62]

Con base en las micrografías de las muestras A3 y A4 (figura 3.3) se determina que con una concentración de 80 y 100 PPH de celulosa las películas presentan una morfología más uniforme. A estas concentraciones la celulosa es capaz de dispersar de mejor manera al carbonato de calcio. Un estudio demuestra que las concentraciones intermedias de nanocelulosa son más recomendables para que se logre una mejor integración de fases orgánicas e inorgánicas.^[63]

Adicionalmente otro estudio determinó que una concentración excesiva de celulosa puede resultar en películas con demasiada rigidez y con una deficiente dispersión de los agregados inorgánicos como el carbonato de calcio y las nanopartículas de plata.^[64] Con base en las micrografías obtenidas y en los estudios mencionados, se determinó que 80 PPH de celulosa es una concentración óptima.

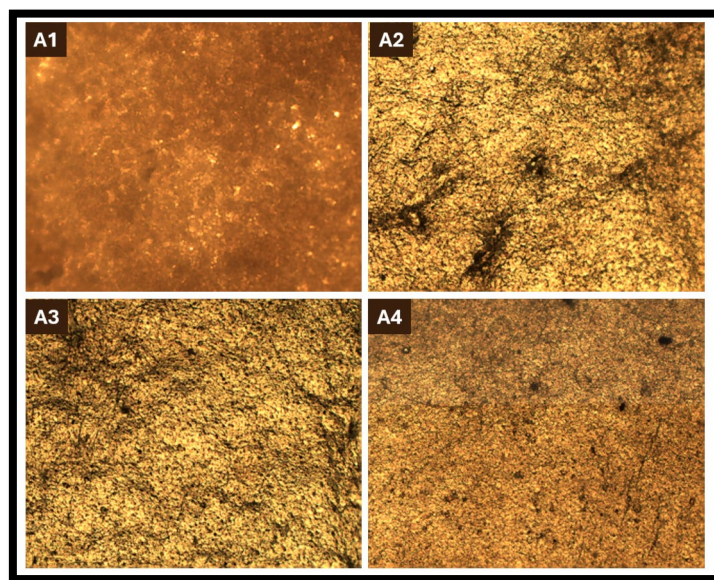


Figura 3.3 Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de campo claro de la serie A.

La figura 3.4 muestra las micrografías de las películas con las formulaciones indicadas en el diseño de experimentos B. Las películas presentan una morfología distinta a la de las películas de la figura 3.3, esto es producto de la incorporación de las NPAg que modifica el arreglo de la matriz de BNC.

Las nanopartículas de plata se añaden in situ durante la exposición a la lámpara de sodio, al fijarse directamente sobre las fibras de la celulosa estas partículas interfieren con el proceso de formación de la red fibrilar de la celulosa. Estas partículas estabilizan la red, modifican las cargas internas y propician el espaciamiento entre las fibras, lo cual posteriormente favorece el anclaje del carbonato de calcio en la BNC.^[65]

En esta segunda serie de micrografías (figura 3.4) se observa como los agregados de carbonato de calcio resaltan más a la vista y se infiere que estos agregados están localizados en las zonas donde ya se encuentran las nanopartículas de plata que modificaron las cargas internas de la red fibrilar. Adicionalmente la plata tiene una alta reflectancia y esto también genera micrografías con mayor contraste entre zonas brillantes y oscurecidas, dando como resultado que los agregados inorgánicos sean más visibles.

También se puede ver una progresión similar en cuanto a la morfología de las películas. A medida que aumenta la concentración de BNC la red fibrilar es capaz de estabilizar y dispersar de manera óptima a las nanopartículas de plata y al carbonato de calcio. La muestra con una concentración de 80 PPH de nanocelulosa presenta una morfología más uniforme.

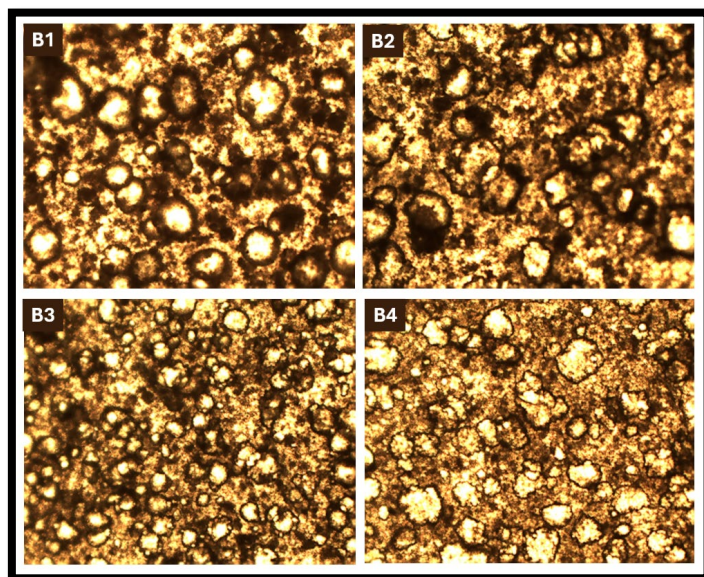


Figura 3.4 Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de campo claro de las películas de la serie B.

Las micrografías obtenidas en el modo de microscopia de fluorescencia (utilizando una luz azul) se presentan en dos series. La primera serie se muestra en la figura 3.5 y corresponde a las películas con las concentraciones reportadas en el diseño de experimentos A. La segunda serie de micrografías (figura 3.6) es de las películas con las concentraciones del diseño de experimentos B.

Comparando las micrografías de la figura 3.3 (obtenidas por microscopia de campo claro) con las micrografías de la figura 3.5 (obtenidas mediante microscopia de fluorescencia), se puede notar que la microscopia de fluorescencia es más efectiva para detectar los aglomerados de carbonato de calcio.

El carbonato de calcio tiene un índice de refracción ordinario de 1.65 y un índice de refracción extraordinario de 1.48, mientras que la nanocelulosa bacteriana presenta un índice de refracción de aproximadamente 1.5. ^[66,67] Estos índices de refracción similares ocasionan un bajo contraste en las micrografías obtenidas mediante microscopia de campo claro, lo cual dificulta la correcta identificación de los componentes inorgánicos en la película. Por otra parte, estudios han demostrado que la microscopia de fluorescencia es útil para localizar partículas y aglomerados de carbonato de calcio incluso cuando el contraste en el modo BF (microscopia de campo claro) es deficiente. ^[68]

En las micrografías de la figura 3.6 se observan unos puntos muy brillantes que son posiblemente aglomerados de carbonato de calcio cuya formación fue favorecida por la presencia de las NPAg, esta interacción entre las NPAg y el carbonato de calcio ya fue mencionada en el análisis de la figura 3.4.

Las micrografías permiten concluir que mientras mayor sea la cantidad de nanocelulosa mejor será la distribución de los agregados inorgánicos. La concentración óptima de BNC con base en el análisis de las micrografías es de 80 PPH. Las micrografías también permitieron observar el efecto que tienen las nanopartículas de plata en la morfología de la película.

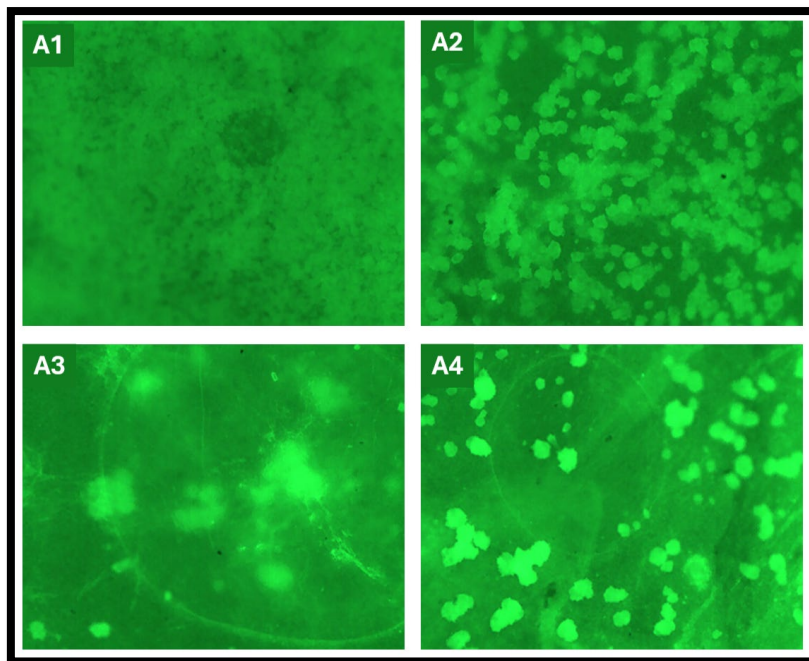


Figura 3.5 Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de fluorescencia de las películas de la serie A.

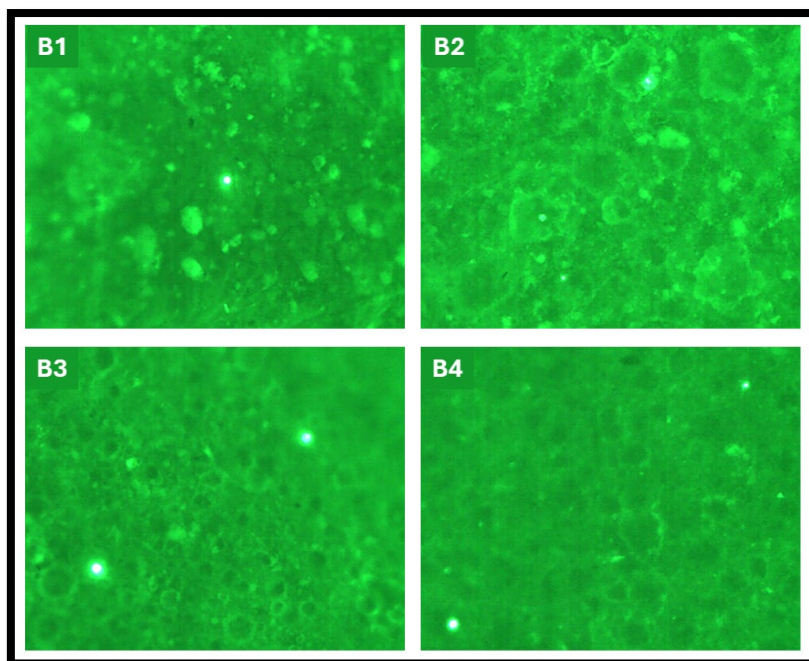


Figura 3.6 Micrografías obtenidas en el modo de microscopia de fluorescencia de las películas de la serie B.

3.2 Pruebas de inhibición fúngica

En la tabla 3.1 se muestra un resumen de la capacidad de inhibición fúngica de cada una de las películas analizadas. El hongo inoculado en las películas es *Fusarium Oxysporum*, este hongo fue seleccionado dado que produce micotoxinas, puede transmitirse entre animales y plantas y además es difícil de combatir.^[69] Al inicio la unidad de formación de colonias (UFC) es de 50,000 UFC/ml en todos los casos, esta cantidad es propicia para que se lleve a cabo la prueba y se evalúe la capacidad de inhibición fúngica de las películas. Una vez transcurridas 24 horas la película denominada blanco presenta un recuento promedio de 133,000 UFC/ml, lo cual indica que el hongo se desarrolló en ausencia de las nanopartículas de plata. Las películas con una concentración de 50 PPM de NPAg lograron reducir la cantidad de microorganismos a 70 UFC/ml después de 24 horas, esto se traduce en una inhibición fúngica del 99.5%.

Las películas con una concentración de 75 y 100 PPM de NPAg presentan una cantidad de 0 UFC/ml tras haber transcurrido 24 horas. Este resultado demuestra que si la concentración de nanopartículas de plata es de al menos 75 PPM el crecimiento del hongo es inhibido en su totalidad. También es importante señalar que en las 3 repeticiones realizadas a estas 3 películas con mayor concentración de plata el resultado fue el mismo, a diferencia de las 3 pruebas que se le realizaron al blanco y a la película con 50 PPM de NPAg.

Estos resultados demuestran que la incorporación de plata en bajas concentraciones es eficaz contra los microorganismos. El mecanismo de acción de la plata para inhibir el crecimiento de microorganismos ha sido estudiado previamente, los hongos se ven afectados por las NPAg ya que estas afectan la permeabilidad celular y la germinación de esporas.^[70]

La BNC también influye en los resultados obtenidos ya que esta matriz cuenta con una superficie específica que permite una dispersión uniforme de las NPAg y evita su aglomeración. Por otra parte, el carbonato de calcio podría influir en la mayor estabilidad del material y a proporcionar una superficie porosa que ocasione una liberación controlada de las NPAg.^[71]

Tabla 3.1 Comparación de la capacidad de inhibición antifúngica de las películas de la serie C.

Fusarium oxisporum						
Muestra	Recuento total UFC/mL (T0)		Recuento total UFC/mL (T24)		Actividad Antifúngica (R)	Inhibición (%)
	Repetición	Promedio (±S.D.)	Repetición	Promedio		
Control	5.00E+04 5.00E+04 5.00E+04	5.00E+04	2.5E+04	2.5E+04	-----	-----
C0			1.20E+05 1.20E+05 1.60E+05	1.33E+05	0.01	2.56
C1 (50 ppm)			1.00E+02 3.00E+01 8.00E+01	7.00E+01	3.28	99.5
C2 (75 ppm)			0 0 0	0	5.12	100
C3 (100 ppm)			0 0 0	0	5.12	100

3.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

Con el análisis por difracción de rayos X se logró identificar cuáles son las fases cristalinas que constituyen a las películas analizadas. Los difractogramas obtenidos con esta técnica de caracterización se reportan en la figura 3.7 para la muestra C0 (película con nanocelulosa y carbonato de calcio) y en la figura 3.8 para la muestra C3 (película con nanocelulosa, carbonato de calcio y nanopartículas de plata). Ambos difractogramas coinciden en la alta cristalinidad del carbonato de calcio y en la semicristalinidad de la nanocelulosa bacteriana.

La figura 3.7 muestra los picos que se utilizaron para identificar la presencia del carbonato de calcio en la fase cristalina denominada calcita y también el pico característico de la BNC. De forma inicial se identificó el carbonato de calcio ya que sus señales son las de mayor intensidad. El pico más intenso se observa en 29.48° y también se observa la presencia de picos secundarios en 36.07° , 39.51° , 43.27° , 47.63° , 57.56° , 60.86° y 64.83° . Con base en la bibliografía se determinó que estas señales coinciden con la fase cristalina calcita.

No se detectaron señales que estén asociadas las fases cristalinas aragonita y vaterita, lo anterior es un resultado esperable ya que la calcita es la fase más estable a temperatura ambiente y las películas se elaboran en condiciones de temperatura y presión ambiente. Los picos de alta intensidad y definición corroboran que el carbonato de calcio empleado tiene una alta cristalinidad.

La comparación entre los difractogramas de las muestras C0 y C3 indica que la integración de NPAg no interfiere con la formación de la fase calcita. Lo anterior significa que el proceso de síntesis utilizado favorece la coexistencia de las partículas metálicas y el carbonato de calcio. Es importante que la plata no altere el grado de cristalinidad del carbonato de calcio, ya que de esta manera se conservan las propiedades mecánicas de este mineral. Adicionalmente, esto sugiere que los mecanismos de precipitación del carbonato de calcio y la reducción de la plata ocurren en dominios distintos y se preserva la integridad de ambos componentes. ^[72]

La nanocelulosa bacteriana presentó un pico característico en 23.13° , tiene una menor intensidad y definición en comparación con los picos producidos por el carbonato de calcio, lo cual es un indicador de que este material tiene una menor cristalinidad. ^[72,73]

En bibliografía se reporta la naturaleza semicristalina de la nanocelulosa y el hecho de que conserve esa naturaleza hace coherencia con el proceso de mezclado físico que se utiliza para elaborar estas películas analizadas. La BNC también debería presentar una señal característica entre 14.8° y 15° , pero las fuertes señales de la calcita pudieron haber solapado las señales más débiles de la nanocelulosa bacteriana. ^[73]

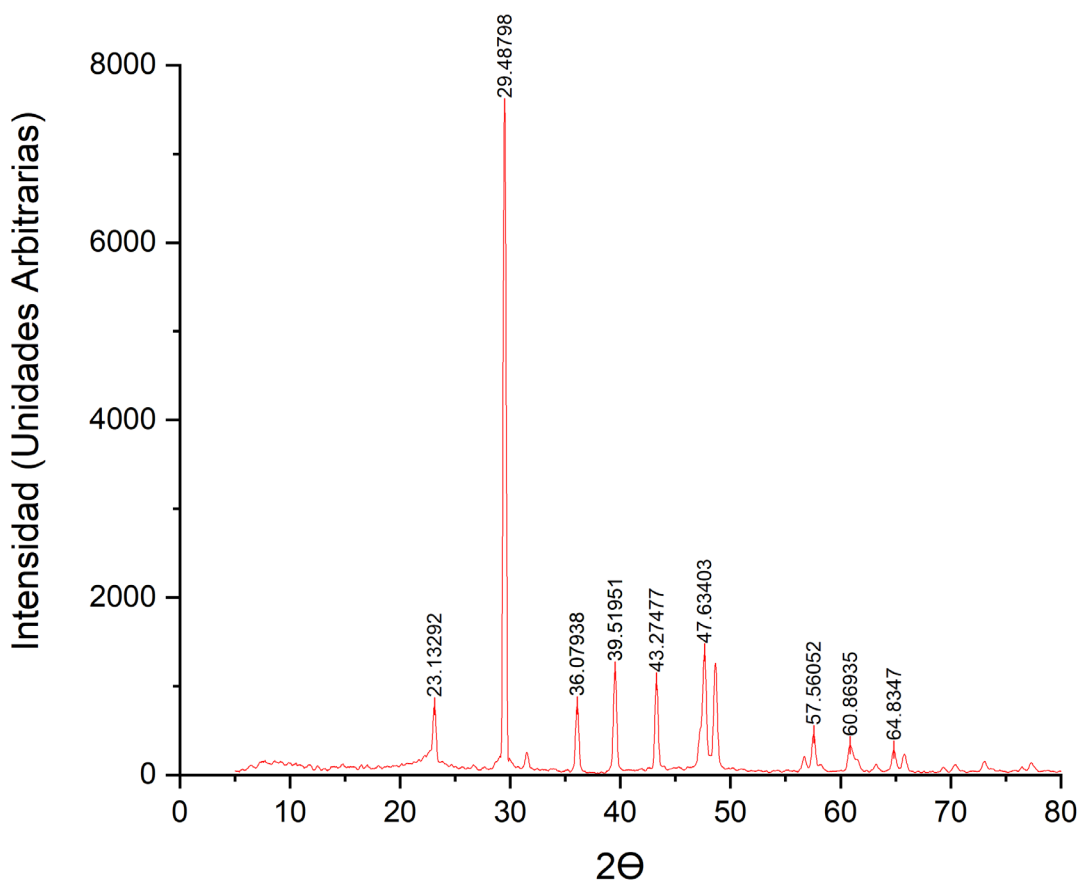


Figura 3.7 Difractograma de la muestra C0.

En la figura 3.8 se observa el difractograma de la muestra C3. Con base en este difractograma se identificó la plata, esta presenta su señal característica en 38.20° (ángulo 2θ). Esta señal es común en los metales con estructura cúbica centrada en las caras, un tipo de red cristalina con un acomodo atómico muy eficiente.

Además de la señal mencionada las nanopartículas de plata también deberían presentar picos característicos en 44.3° , 64.42° y 77.45° , pero la baja concentración de plata utilizada y las fuertes señales de la calcita pudieron haber ocultado estas señales. [74]

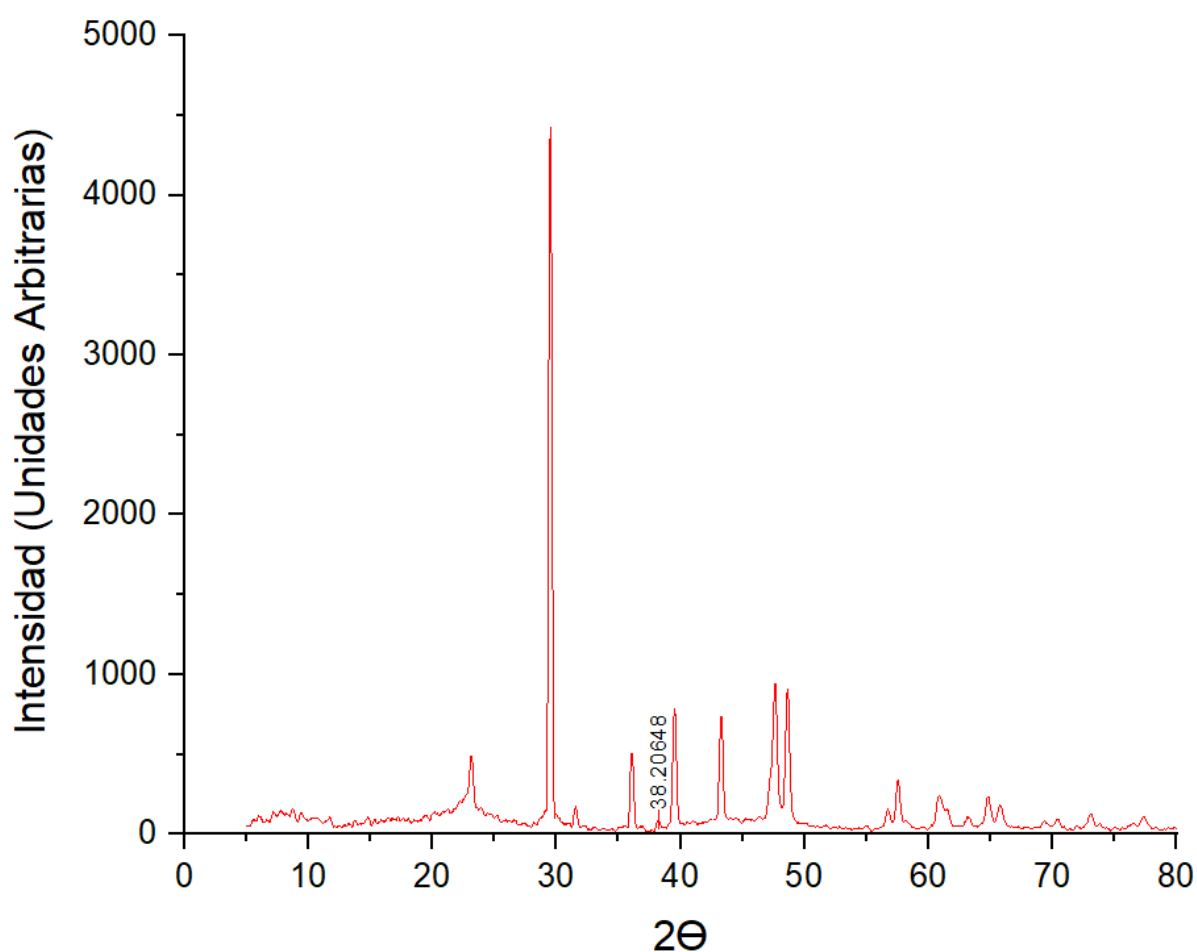


Figura 3.8 Difractograma de la muestra C3.

Con base en los resultados obtenidos mediante DRX se confirma que la película está conformada por nanocelulosa bacteriana, carbonato de calcio y nanopartículas de plata, por lo tanto, se logró la integración de los 3 materiales. También se confirma que el carbonato de calcio utilizado es altamente cristalino y se encuentra en su forma de calcita.

3.4 Análisis por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Se analizaron 5 películas de nanocelulosa, carbonato de calcio y nano partículas de plata mediante FTIR-ATR para identificar los grupos funcionales de la nanocelulosa y el carbonato de calcio. Las películas analizadas fueron las siguientes: BNC pura y las muestras reportadas en el diseño de experimentos B.

La figura 3.9 corresponde al espectro IR de la BNC pura. Se grafica el número de onda contra % de transmitancia. Se identificaron las bandas características de la nanocelulosa bacteriana. En 3343 cm^{-1} se encuentra una banda que corresponde a un estiramiento O-H, con esto se confirma la presencia de grupos hidroxilo.

En 2897 cm^{-1} hay una banda que corresponde al estiramiento C-H alifático, esto indica que hay presencia de grupos metileno y metino que forman parte de la estructura del anillo de la glucosa. En 1649 cm^{-1} hay una banda que representa una flexión O-H propia del agua adsorbida. Esta banda es débil ya que la película fue sometida al proceso de casting para eliminar la humedad. [75]

Los picos observados en 1428 cm^{-1} y 1315 cm^{-1} indican flexiones de los grupos CH_2 presentes en la estructura de anillo de la glucosa. Estos picos están relacionados, respectivamente, con la cristalinidad y el ordenamiento de la nanocelulosa. Haciendo una comparación del pico observado en 1428 cm^{-1} con la banda de 897 cm^{-1} (vibración de deformación C-H, característica de la celulosa amorfa) podemos notar que el pico de 1428 cm^{-1} es más intenso y esto indica un mayor ordenamiento estructural. [76]

En 1161 cm^{-1} se observa un pico asignado al estiramiento C-O-C del puente glucosídico. Los picos que se encuentran en 1107 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} representan un estiramiento C-O. Un estudio demuestra que los picos intensos y bien definidos en la región $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la celulosa del tipo I. ^[76]

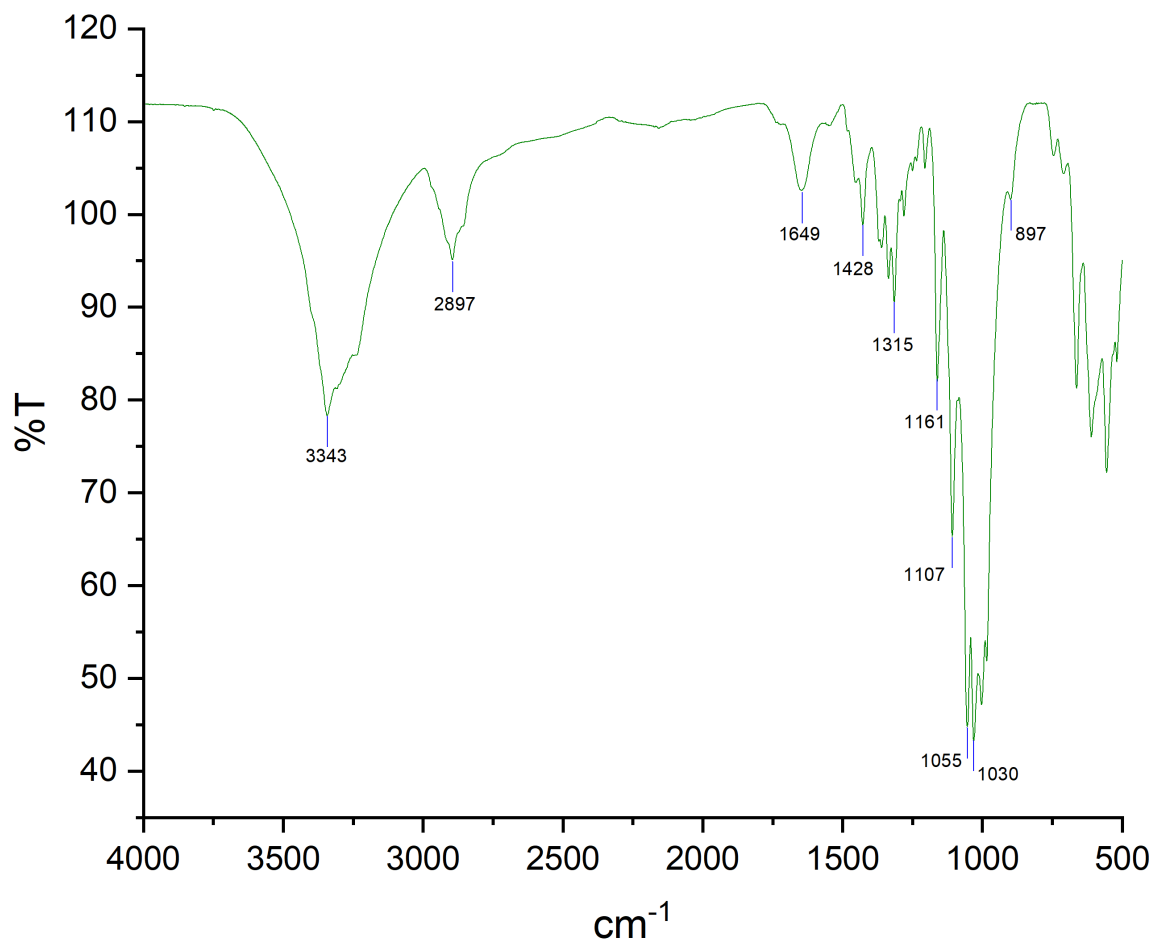


Figura 3.9 Espectro FTIR de la BNC

En la figura 3.10 se reporta el espectro de la muestra B1 (película de 20 PPH de nanocelulosa bacteriana, 100 PPH de carbonato de calcio y 100 PPM de nanopartículas de plata). Algunas de las señales coinciden con las de la película conformada únicamente por nanocelulosa bacteriana, aunque con un ligero desplazamiento.

En 3347 cm^{-1} se encuentra la banda ancha correspondiente a los estiramientos O-H, esto representa un ligero cambio con respecto a la banda ubicada en 3343 cm^{-1} en la BNC pura. El pico de los estiramientos C-H que se encontraba a 2897 cm^{-1} en la BNC pura es desplazado a 2918 cm^{-1} en la muestra B1. Lo anterior puede deberse a que el carbonato de calcio interactúa con los puentes de hidrogeno reduciendo la fuerza de este enlace, lo que ocasiona que los grupos C-H tengan una vibración ligeramente superior. ^[77,78]

Con base en bibliografía se determina que la banda ubicada en 2161 cm^{-1} puede deberse a CO_2 adsorbido, ya que cuando se adiciona carbonato de calcio se utiliza ácido acético glacial como disolvente y se produce dióxido de carbono como producto secundario. Regularmente la señal del dióxido de carbono se reporta en 2349 cm^{-1} , pero cuando es absorbido puede presentarse una señal a menor número de onda. ^[79]

En 1737 cm^{-1} se presenta un pico que puede deberse al estiramiento C=O de los grupos carbonilo. La presencia de estos grupos puede ser debido a una acetilación parcial de la nanocelulosa bacteriana (generando acetato de celulosa), a los residuos del ácido acético glacial utilizado o a la presencia de sales de carboxilato producto de la reacción entre el ácido acético glacial con el carbonato de calcio durante el proceso de mezclado. ^[80]

En 1557 cm^{-1} se observa una banda que podría ser una de las señales características del carbonato de calcio. Regularmente la señal del carbonato de calcio se presenta en 1430 cm^{-1} , sin embargo, estudios demuestran que cuando el carbonato de calcio interacciona con matrices orgánicas este puede presentar una señal en el rango de 1500 a 1600 cm^{-1} .

Otra posibilidad para esta señal es que se deba al estiramiento asimétrico del grupo COO^{-1} , que típicamente presenta una señal en el rango de 1550 - 1600 cm^{-1} . La presencia de un grupo carboxilato puede deberse a la formación de acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) como producto de la reacción entre el ácido acético y el carbonato de calcio, esta reacción es favorecida en entornos acuosos (como el utilizado en la integración del carbonato de calcio en la BNC). ^[81,82]

En la BNC pura la señal de flexión del grupo CH_2 de la celulosa aparece en 1428 cm^{-1} , mientras que en la muestra B1 esta señal se desplaza ligeramente y aparece en 1426 cm^{-1} con una señal más intensa. Esto puede deberse a un aumento en la cristalinidad relativa de la nanocelulosa como consecuencia de las interacciones entre los grupos hidroxilo de la nanocelulosa y el carbonato de calcio, ocasionando que los grupos CH_2 puedan vibrar más.

También podría haber un solapamiento entre una de las señales características del carbonato de calcio (que generalmente se ubica en 1430 cm^{-1}) y de la nanocelulosa, ocasionando que el pico tenga una mayor intensidad que en el espectro original. Este tipo de solapamiento es frecuente en sistemas con fases orgánicas e inorgánicas que comparten regiones espectrales y es mencionado en estudios donde se realizaron mezclas de carbonato de calcio con materiales parcialmente amorfos. [78,81]

Prevalecen las señales en 1107 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , que representan un estiramiento C-O, indicando que los enlaces C-O de los alcoholes primarios y secundarios de la nanocelulosa no se vieron afectados tras la incorporación del carbonato de calcio y las nanopartículas de plata. Pero, la intensidad si se vio afectada ya que tienen un mayor porcentaje de transmitancia, lo que genera una menor absorción (menos enlaces vibrando en ese número de onda), debido a la incorporación del carbonato de calcio.

Además, los iones de calcio pueden interactuar con los grupos O-H de la nanocelulosa formando enlaces iónicos o coordinados, esto afecta las vibraciones producidas por los grupos C-O. Adicionalmente, estudios demuestran que la adición de cargas inorgánicas a matrices de celulosa cambia el índice de refracción en la muestra, ocasionando que la energía que llega a los enlaces ya no sea la misma y resulte en un porcentaje de transmitancia distinto. [83,84]

La señal en 876 cm^{-1} puede ser un indicador del ion carbonato, ya que se reporta en bibliografía que la calcita presenta una flexión fuera del plano en ese rango de número de onda. También un estudio reporta una señal en 873 cm^{-1} cuando se analizó un compósito de carbonato de calcio y nanocelulosa obtenida de la manzana, en ese estudio se determinó que esa banda indica una precipitación del carbonato de calcio sobre la nanocelulosa. [85,86]

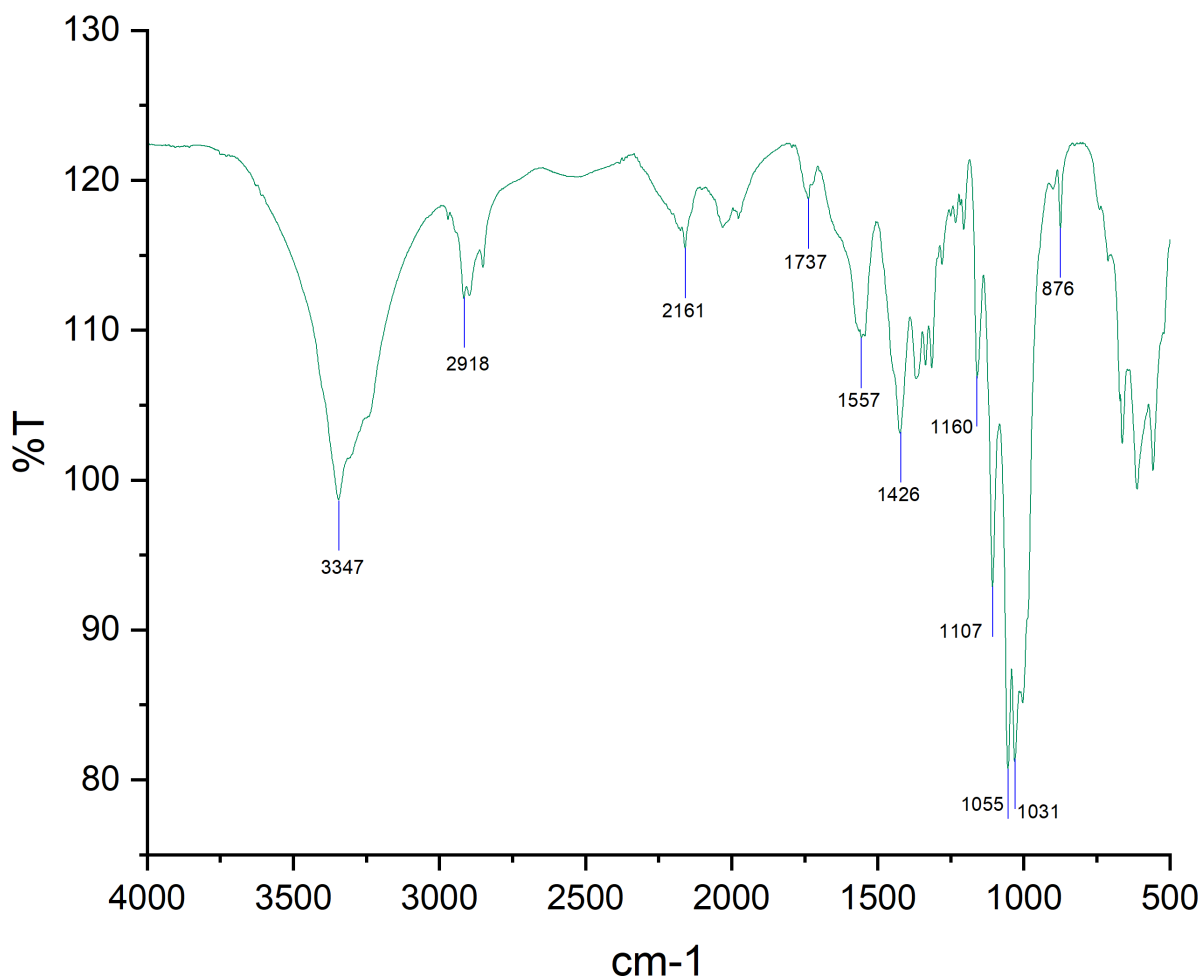


Figura 3.10 Espectro FTIR de la muestra B1

En la figura 3.11 se presenta el espectro IR de la muestra B2, la cual tiene una concentración de 40 PPH de nanocelulosa bacteriana, 100 PPH de carbonato de calcio y 100 PPM de nanopartículas de plata. En general las señales son muy similares a las observadas en la muestra B1.

La banda de estiramiento de grupos hidroxilo se presenta en 3345 cm^{-1} en comparación a los 3347 cm^{-1} de la muestra B. El ligero cambio en la intensidad de la banda es debido a que la película C cuenta con el doble de concentración de nanocelulosa. La banda de estiramiento C-H de los grupos metileno se presenta en 2918 cm^{-1} en ambas muestras. La banda que puede indicar CO_2 adsorbido se ubica en 2158 cm^{-1} y tiene una menor intensidad. [77,78]

La señal de los grupos carbonilo se encuentra en 1736 cm^{-1} . La banda de la muestra B2 está menos definida que en la muestra B1. La menor definición puede deberse a que esta banda puede indicar la presencia de sales de carboxilato producto de la interacción del ácido acético glacial con el carbonato de calcio, el cual se encuentra en menor concentración en la muestra B2.^[80]

La señal de 1541 cm^{-1} es debida a los grupos carboxilato, su desplazamiento se debe a una mayor concentración de nanocelulosa que ocasiona se generen más enlaces de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de la celulosa y los grupos carboxilato.^[87] Ambos espectros presentan la señal de vibración de flexión del enlace CH_2 de la nanocelulosa, la muestra B1 exhibe la señal en 1426 cm^{-1} y la muestra B2 en 1422 cm^{-1} . Este ligero cambio de posición puede indicar un cambio en la forma en que se acomodan las cadenas de la nanocelulosa, debido a las interacciones que tiene el carbonato de calcio con los puentes de hidrógeno.^[88] No se observan cambios significativos en la región de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que representa los estiramientos C-O. Las señales de 1107 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} se mantienen en el mismo número de onda.

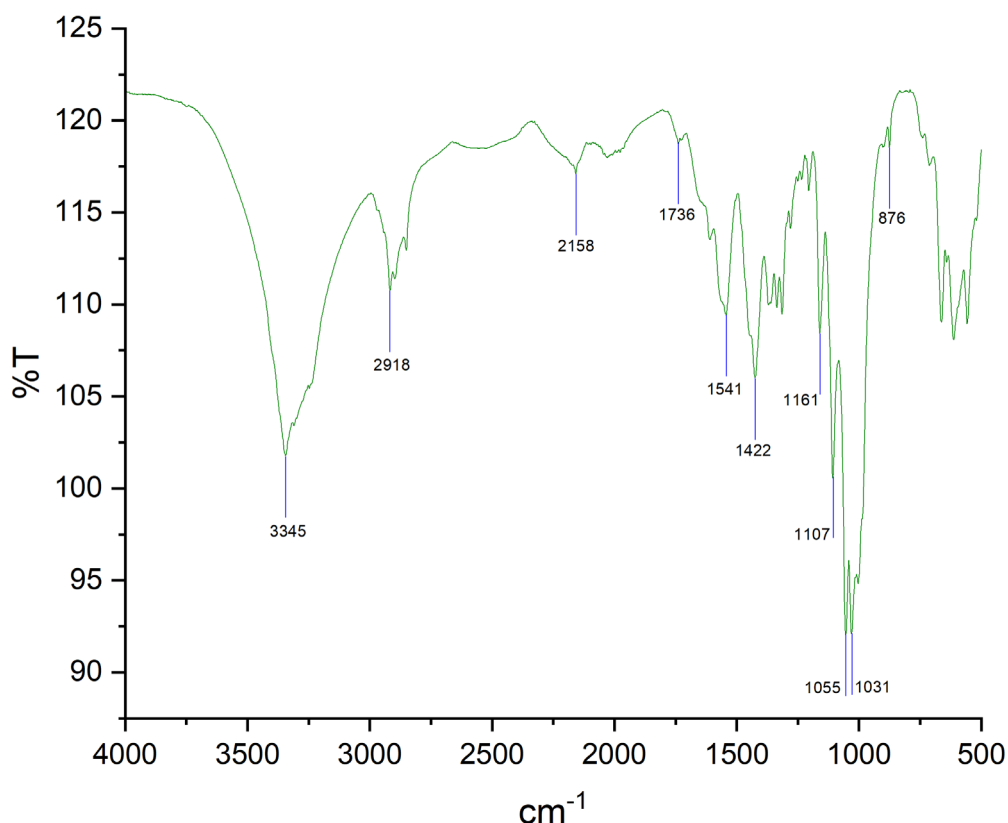


Figura 3.11 Espectro FTIR de la muestra B2.

En la figura 3.12 se reporta el espectro de la muestra B3. La muestra mantiene la mayoría de las señales características de la nanocelulosa y el carbonato de calcio, pero con algunas diferencias en la posición e intensidad. Se observan picos en 3343 cm^{-1} (grupos O-H), 2918 cm^{-1} y 2897 cm^{-1} (C-H), 1976 cm^{-1} (grupos carbonilo, hidroxilo o Ag-O).^[89] La señal localizada en 1736 cm^{-1} de la muestra C ya no se encuentra en la muestra D. Esto puede ser debido a que la mayor cantidad de nanocelulosa enmascara las señales producidas por los grupos carboxilato. De manera similar sucedió esta diferencia entre las muestras B1 y B2, pero esta vez la señal no solo se debilitó, sino que desapareció del espectro.^[80]

No se observan cambios significativos en la región de $1600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. La principal diferencia entre las señales observadas en ese rango es la intensidad de las señales. Una mayor transmitancia indica una menor cantidad de cierto grupo químico, esto se relaciona directamente con una menor concentración de un componente de la película (como ocurre en las señales de la película con 40 PPH de nanocelulosa) mientras que una transmitancia menor (picos más profundos en el espectro) indica una mayor cantidad de material (esto es notorio en la película con 60 PPH de nanocelulosa).

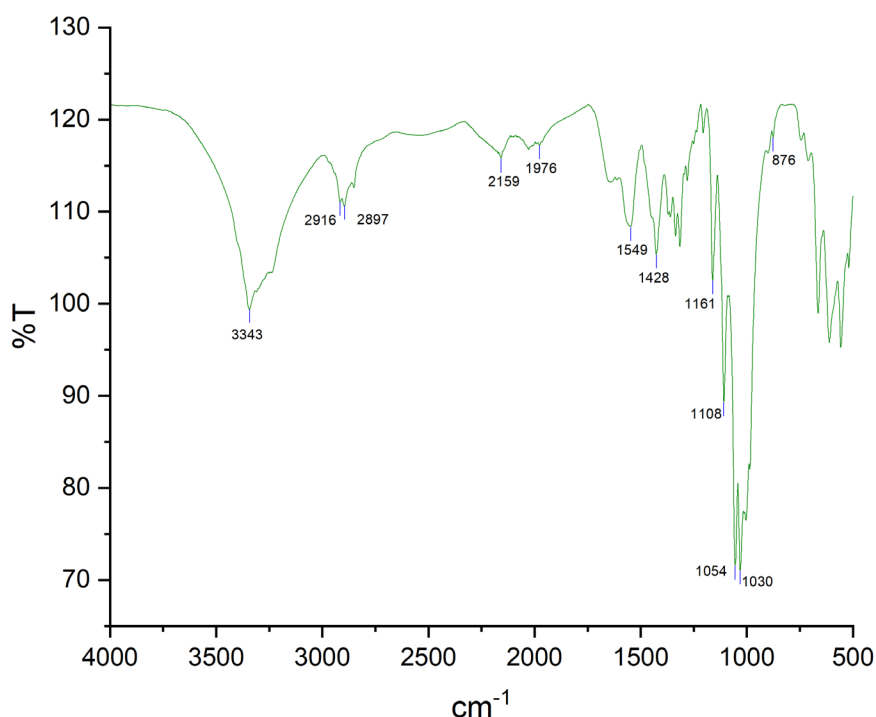


Figura 3.12 Espectro FTIR de la muestra B3.

En la figura 3.13 se observa el espectro FTIR de la muestra B4. Hay ausencia de la señal en 876 cm^{-1} del ion carbonato, esto puede ser debido a que una mayor concentración de BNC (matriz orgánica) reduce la contribución relativa de las señales inorgánicas en el espectro global. La señal característica de la BNC (897 cm^{-1}) presenta un desplazamiento con un número de onda de 901 cm^{-1} debido a la distinta concentración de nanocelulosa que tienen ambas muestras. [76,85]

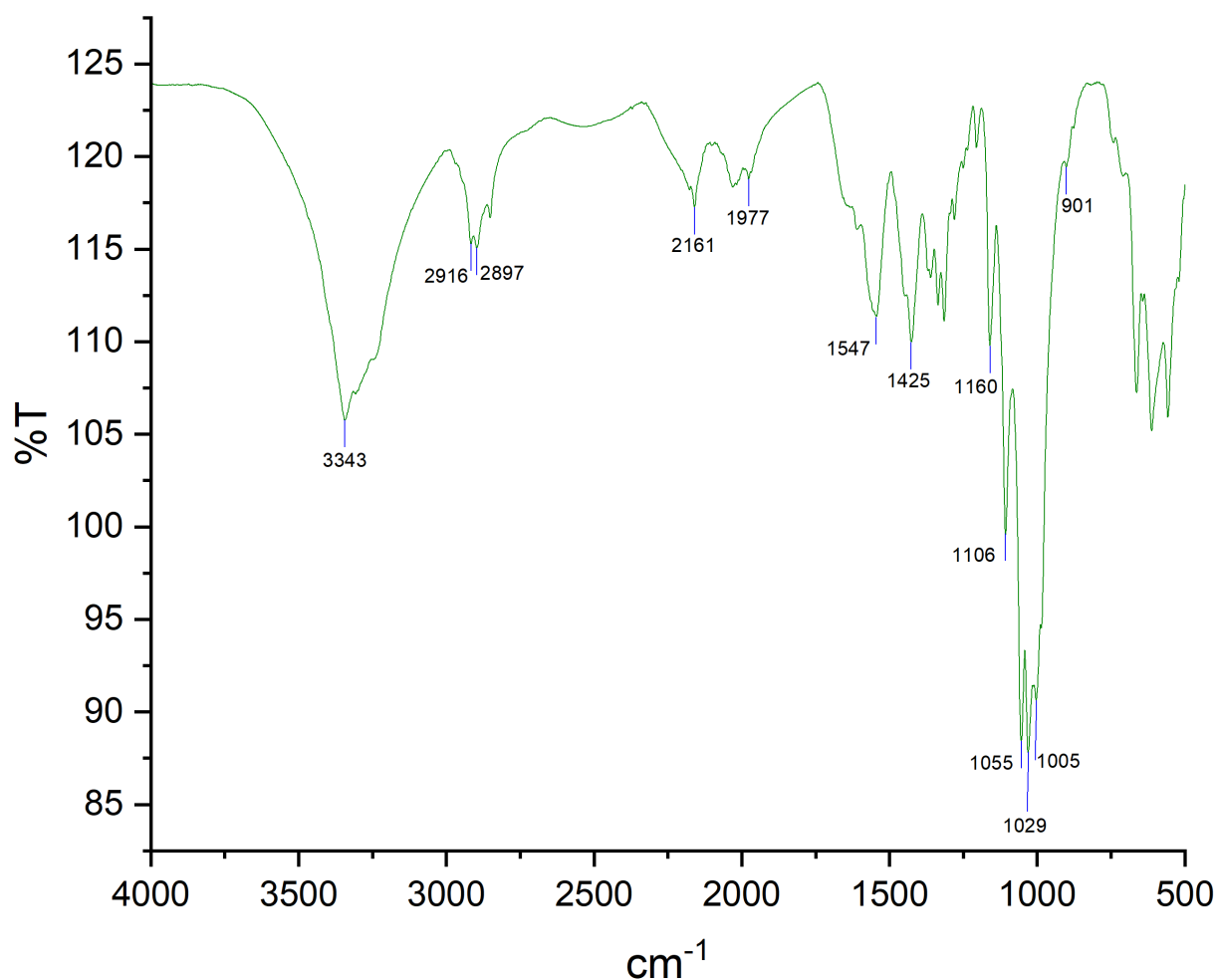


Figura 3.13 Espectro FTIR de la muestra B4

En general el análisis por FTIR permitió identificar las señales características del carbonato de calcio y la nanocelulosa. También permitió identificar los cambios en estas señales producto de las diferentes concentraciones utilizadas y la interacción entre ambos compuestos y las nanopartículas de plata.

3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 3.14 se muestra una micrografía de la muestra C3 capturada en el modo de electrones retrodispersados (BSE). En este modo los electrones del haz que golpean la muestra rebotan hacia atrás después de chocar con los núcleos de los átomos. La morfología de la película es rugosa, se observan partículas dispersas y aglomerados de partículas. La morfología descrita es característica de las películas compuestas por elementos orgánicos e inorgánicos. La matriz de fondo al ser de un color oscuro corresponde a la nanocelulosa, se puede observar que es una matriz continua lo cual indica que las fibras están ensambladas de forma compacta y bien organizada.

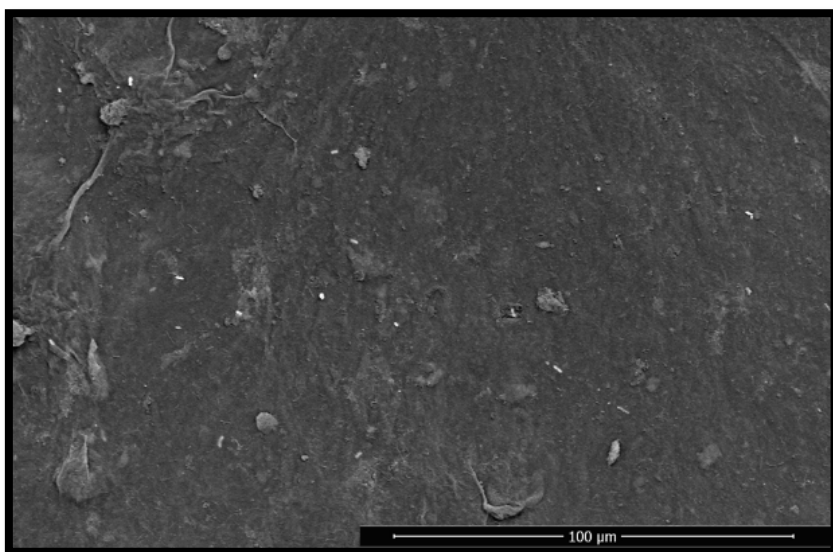


Figura 3.14 Micrografía obtenida mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.

En las imágenes BSE el contraste es directamente proporcional al número atómico promedio de la zona analizada. Los elementos con mayor número atómico retrodispersan más electrones y en la micrografía tienen un color más claro.^[90] Los aglomerados observados pueden corresponder a partículas de carbonato de calcio o a nanopartículas de plata, ya que su número atómico es mayor que el de la BNC. La figura 3.15 corresponde a un acercamiento en donde se observa uno de los aglomerados brillantes (región A).

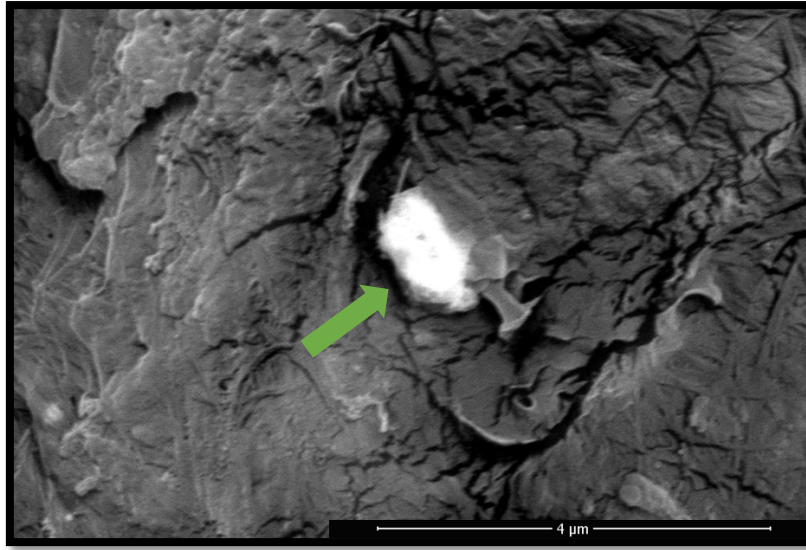


Figura 3.15 Acercamiento a la región A de la muestra C3 mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.

Para complementar el análisis de la región A también se realizó un análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) en esa misma región. La tabla 3.2 muestra la composición elemental de la zona. Los elementos mayoritarios son carbono y oxígeno, estos resultados coinciden con la interpretación de que la celulosa funciona como matriz orgánica.

Tabla 3.2 Composición elemental de la muestra C1 determinada por EDS

Elemento	Serie espectral	Contenido (% en Peso)	Contenido (% atómico)
C	K	43.91	57.65
O	K	37.3	36.77
Al	K	0.96	0.56
Cl	K	1.43	0.64
Ag	L	8.36	1.22
Ca	K	8.04	3.16

El espectro EDS de la figura 3.16 valida gráficamente la información mostrada en la tabla 3.2. El calcio presenta una señal en el espectro, aunque más débil que las señales del carbono y el oxígeno ya que el único componente de la película que lo contiene es el carbonato de calcio. También hay una señal correspondiente a la plata que confirma presencia de este elemento en la película y su baja concentración.

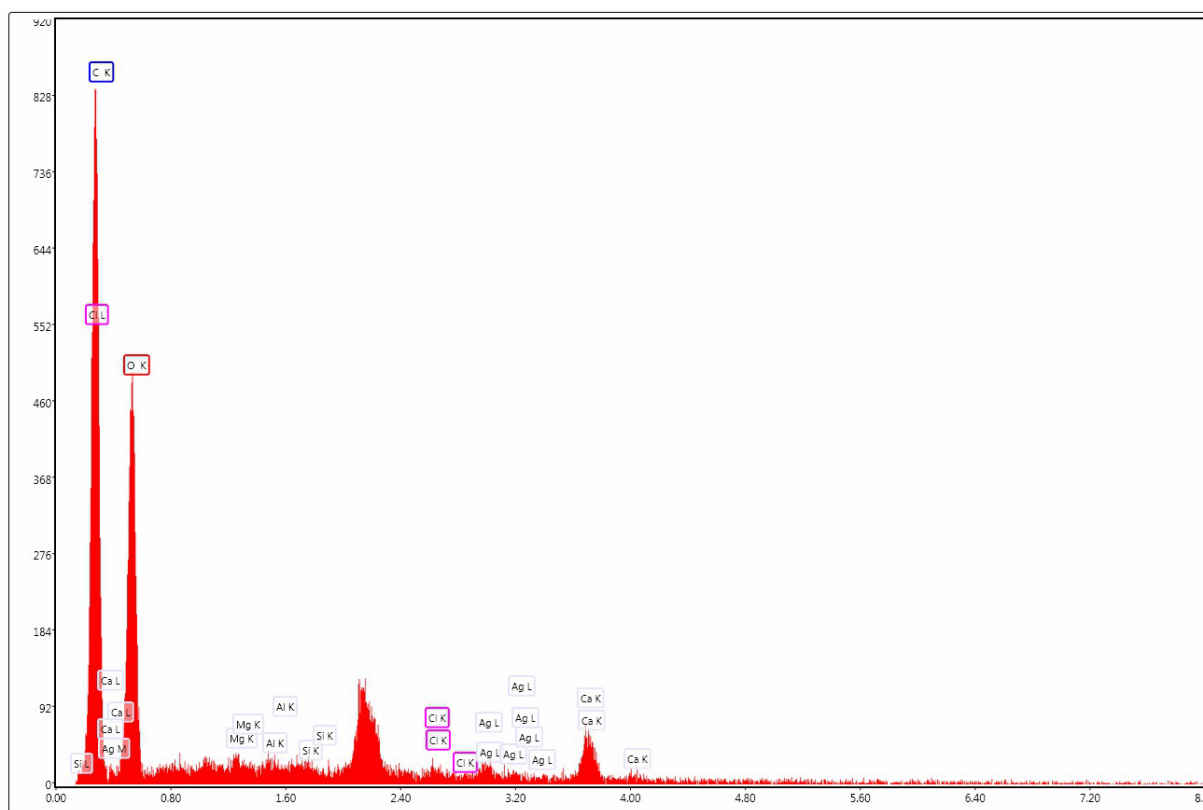


Figura 3.16 EDS de la región A de la muestra C3.

La figura 3.17 muestra la región B de la muestra C3, aquí se observan agregados poligonales con un contraste de gris medio que sugiere se tratan de cúmulos de carbonato de calcio. La ausencia de las nanopartículas de plata en esa zona se confirma visualmente por la ausencia de agregados de tonalidad más brillante y también con el análisis EDS de esa zona (figura 3.18). Esta distribución heterogénea de las nanopartículas de plata puede deberse a las variaciones locales de porosidad de la matriz de BNC ya que una menor porosidad dificulta la migración y difusión de los precursores de plata durante la síntesis in situ.^[91]

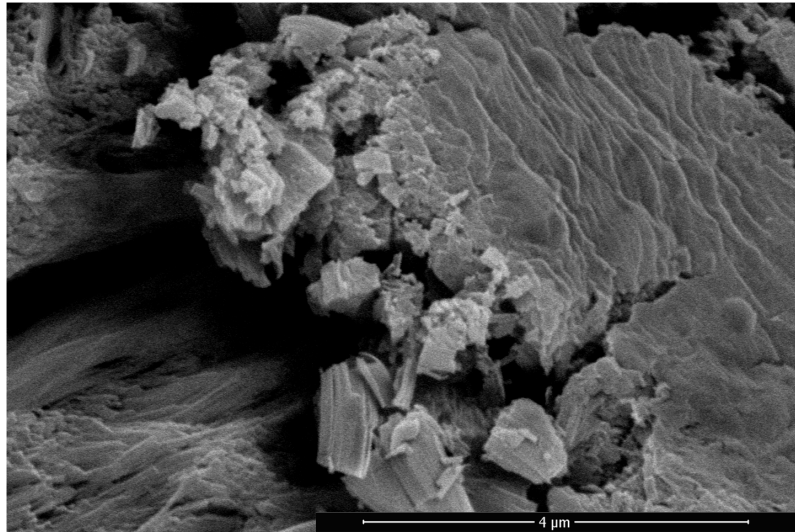


Figura 3.17 Acercamiento a la región B de la muestra C3 mediante SEM en el modo de electrones retrodispersados.

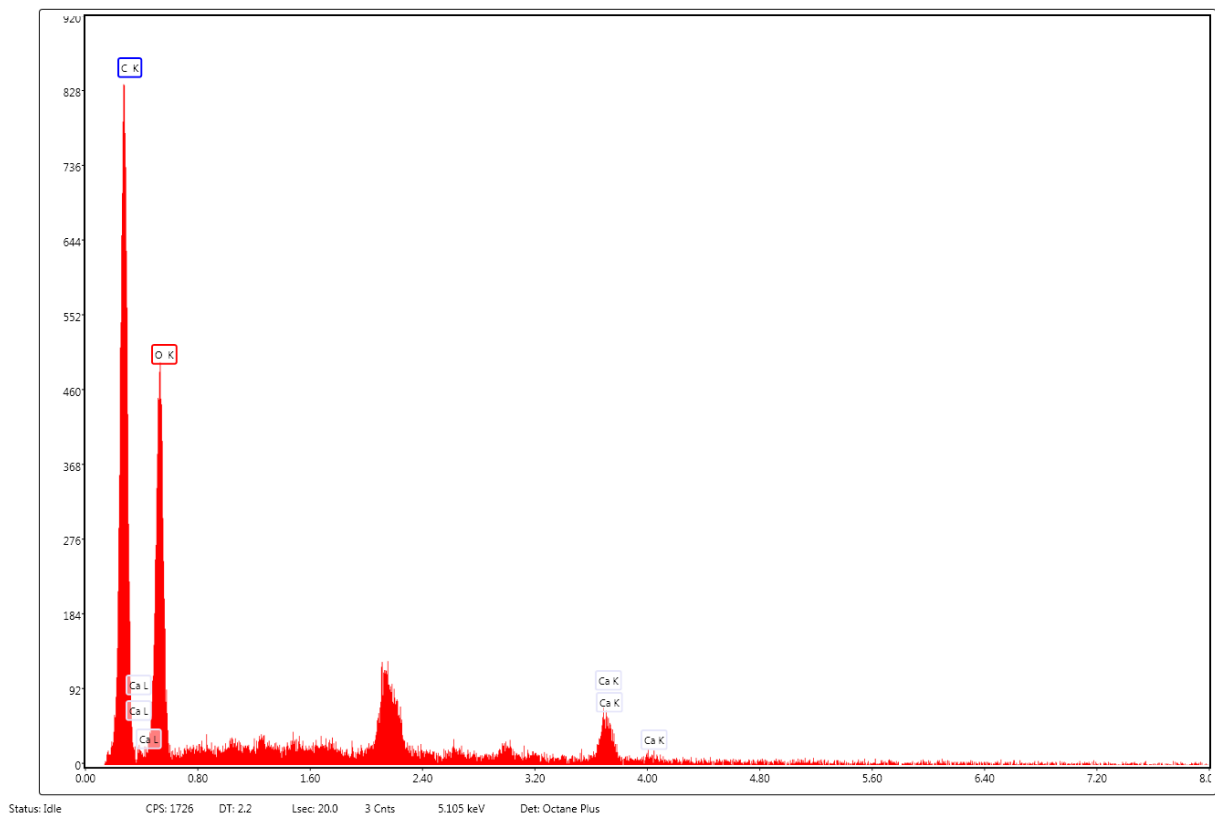


Figura 3.18 EDS de la región B de la muestra C3.

El carbonato de calcio forma aglomerados con una apariencia similar a la de una coliflor (figura 3.19). Un estudio demuestra que, aunque la calcita en condiciones normales presenta una geometría bien definida, cuando la calcita se encuentra en presencia de biopolímeros esta se puede organizar en estructuras esferoidales dando como resultado estos aglomerados en forma de coliflor.^[92]

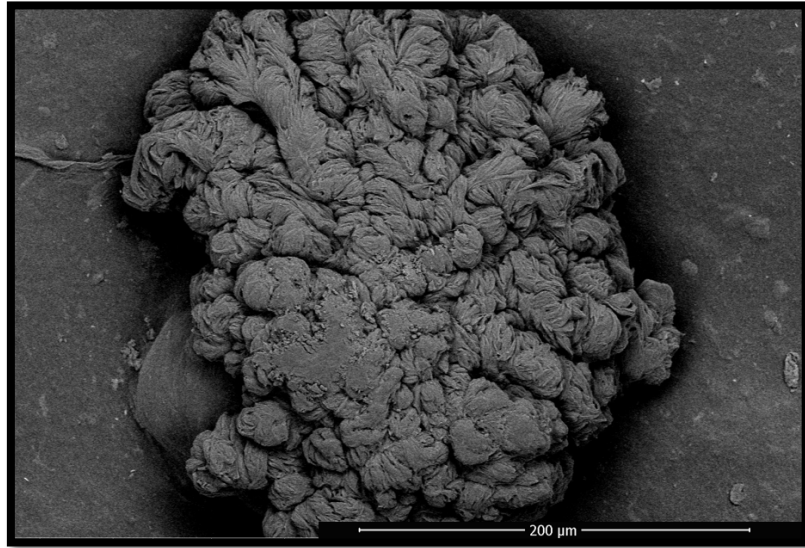


Figura 3.19 Vista general de un aglomerado de carbonato de calcio

El análisis por SEM permite concluir que la nanocelulosa bacteriana actúa como matriz, mientras que el carbonato de calcio, a pesar de estar en mayor concentración, actúa como relleno al igual que las nanopartículas de plata. Este análisis también permite comprobar que las nanopartículas de plata están presentes en la matriz de nanocelulosa.

4. Conclusiones

Es posible obtener películas conformadas por carbonato de calcio, nanocelulosa y nanopartículas de plata mediante el uso de una lámpara de sodio, agitación ultrasónica, agitación magnética y un proceso de casting para el secado. Todo el proceso se realizó en condiciones de temperatura y presión ambiente, lo cual favorece un consumo energético bajo.

El análisis mediante microscopia óptica confirmó que la nanocelulosa actúa como matriz, mientras que el carbonato de calcio y la plata funcionan como relleno de la película. Este análisis también confirmó que las concentraciones de nanocelulosa de entre 80 y 100 PPH por cada 100 PPH de carbonato de calcio son las óptimas para lograr una correcta dispersión de los rellenos inorgánicos.

Las pruebas de inhibición fúngica basadas en el estándar JIS: Z2801 comprobaron la actividad antifúngica de las películas elaboradas. Con base en estas pruebas se determinó que la óptima concentración de nanopartículas de plata es de 100 PPM, ya que con esta concentración se logra un 100% de inhibición fúngica.

Con el análisis DRX se confirmó la presencia de carbonato de calcio y nanopartículas de plata en las películas. Adicionalmente se corroboró que el carbonato de calcio está presente en forma de calcita con un alto nivel de cristalinidad y que la nanocelulosa bacteriana utilizada tiene una estructura semi cristalina.

Mediante el análisis FTIR se corroboró la presencia de nanocelulosa bacteriana y carbonato de calcio en la película. Además, se observaron las diferentes interacciones entre el relleno y la matriz a medida que aumentaba o disminuía la concentración de nanocelulosa bacteriana. Esta técnica de caracterización no aportó información significativa acerca de las nanopartículas de plata. Finalmente, con las micrografías obtenidas mediante SEM se corroboró que la nanocelulosa actúa como la matriz en las películas y esta muestra una estructura ordenada, mientras que el carbonato de calcio y las nanopartículas de plata están presentes como relleno y se encuentran dispersos en la película.

Como conclusión general se ha determinado que es posible integrar las nanopartículas de plata en la nanocelulosa mediante el uso de una lámpara de sodio y un agitador ultrasónico. También se comprobó que el carbonato de calcio se puede integrar en la nanocelulosa con el uso de ácido acético glacial como disolvente y utilizando agitación magnética. Se concluye también que una concentración de 100 PPM de nanopartículas de plata es efectiva para combatir a los agentes fúngicos. Con base en los resultados obtenidos se corrobora el potencial de estas películas para ser utilizadas como envoltorios para alimentos.

5. Bibliografía

- 1.- Fernández, I. J. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4(2), 1-14.
- 2 Chandra, R. U. S. T. G. I., & Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in polymer science*, 23(7), 1273-1335.
3. Morgan, R. K. (2012). Environmental impact assessment: the state of the art. *Impact assessment and project appraisal*, 30(1), 5-14.
4. Zhou, H., Fan, T., & Zhang, D. (2011). Biotemplated materials for sustainable energy and environment: current status and challenges. *ChemSusChem*, 4(10), 1344-1387.
5. Cardona, D., Lavernia, C. J., & Alcerro, J. C. (2010). Polietileno. *Acta ortopédica mexicana*, 24(2), 123-128.
6. Verma, N. K., Dubey, S., Singh, S., & Singh, S. (2024). History, Classification and Application of Polymers: A Review. *Scholars Academic Journal of Pharmacy*, 13(6), 232–237.
7. Billmeyer, F. W. (2020). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
8. Posada Bustamante, B. (1994). La degradación de los plásticos. *Revista Universidad EAFIT*, 30(94), 67-86.
9. Schnabel, W. (1981). *Polymer Degradation*, Hanser International. Z. Mohamed, H. Al-Madfa and ME Kassem, 4.
10. Clough, R. L., Gillen, K. T., & Quintana, C. A. (1985). Heterogeneous oxidative degradation in irradiated polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23(2), 359-377.
11. Celestine, A. D. N., Agrawal, V., & Runnels, B. (2020). Experimental and numerical investigation into mechanical degradation of polymers. *Composites Part B: Engineering*, 201, article 108369.
12. Padrón-Gamboa, G., Arias-Marín, E. M., Romero-García, J., Benavides-Mendoza, A., Zamora-Rodríguez, J., & García-Rodríguez, S. P. (2004). Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola: Propiedades físicas y de biodegradabilidad. *Revista de la sociedad Química de Mexico*, 48(2), 156-164.
13. Vlachopoulos, J., & Strutt, D. (2003). Polymer processing. *Materials science and technology*, 19(9), 1161-1169.

14. Narain, R. (Ed.). (2020). Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications. Elsevier.
15. Morillas, A. V., Pérez, M. V., Valdemar, R. M. E., Contreras, M. M., Islas, S. H., Guillén, M. Y. L. O., & Filgueira, H. J. A. (2016). Generación, legislación y valorización de residuos plásticos en Iberoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32, 63-76.
- 16.- Maitz, M. F. (2015). Applications of synthetic polymers in clinical medicine. *Biosurface and Biotribology*, 1(3), 161-176.
17. Milani, P., França, D., Balieiro, A. G., & Faez, R. (2017). Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*, 27, 256-266.
18. United Nations Environment Programme. (2018). Single-use plastics: A roadmap for sustainability. Addressing Single-Use Plastic Products Pollution Using a Life Cycle Approach.
19. Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977-1984.
20. Manley, J. B., Anastas, P. T., & Cue Jr, B. W. (2008). Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. *Journal of cleaner production*, 16(6), 743-750.
21. García-Serna, J., Pérez-Barrigón, L., & Cocero, M. J. (2007). New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. *Chemical Engineering Journal*, 133(1-3), 7-30
22. Anastas, P. T., Kirchhoff, M. M., & Williamson, T. C. (2001). Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 3-13.
23. Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., ... & Rauchfuß, F. (2018). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today*, 21(7), 720-748.
24. Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today*, 16(6), 220-227.
25. Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Cao, X., & Anderson, D. P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76(4), 607-615.

26. Isogai, A. (2021). Emerging nanocellulose technologies: recent developments. *Advanced Materials*, 33(28), 2000630.
27. Christoforou, T., & Doumanidis, C. (2010). Biodegradable cellulose acetate nanofiber fabrication via electrospinning. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(9), 6226-6233.
28. Abdel-Halim, E. S., Emam, H. E., & El-Rafie, M. H. (2008). Preparation and characterization of water-soluble poly (acrylic acid)–hydroxypropyl cellulose composite. *Carbohydrate Polymers*, 74(4), 783-786.
29. Eartrakulpaiboon, S., & Tonanon, N. (2015, November). Preparation of microcrystalline cellulose from dissolving cellulose by cryo-crushing and acid hydrolysis. In *2015 International Conference on Science and Technology (TICST)* (pp. 188-190). IEEE.
30. Corrales, S. C. (2015). Síntesis y aplicaciones de los nanocristales de celulosa. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, (20), 18.
31. Carreño Pineda, L. D., Caicedo Mesa, L. A., & Martínez Riascos, C. A. (2012). Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. *Ingeniería y ciencia*, 8(16), 307-335.
32. Clyne, T. W., & Hull, D. (2019). *An introduction to composite materials* (3rd ed.). Cambridge University Press.
33. Nagavally, R. R. (2017). Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications. *Int. J. Mech. Prod. Eng*, 5(9), 82-87.
34. Hogmark, S., Jacobson, S., & Larsson, M. (2000). Design and evaluation of tribological coatings. *Wear*, 246(1–2), 20–33.
35. Montero, M. I., & Schuller, I. K. (2011). Nanoestructuras: un viaje de tres a cero dimensiones. *Revista Española de Física*, 17(2).
36. Wong, K. K., & Liu, X. (2010). Silver nanoparticles—the real “silver bullet” in clinical medicine? *MedChemComm*, 1(2), 125-131.
37. Lee, J., Kim, K. J., Sung, W. S., Kim, J. G., & Lee, D. G. (2010). The silver nanoparticle (nano-Ag): a new model for antifungal agents. *Silver nanoparticles*, 295-308.
38. Galdiero, S., Falanga, A., Vitiello, M., Cantisani, M., Marra, V., & Galdiero, M. (2011). Silver nanoparticles as potential antiviral agents. *Molecules*, 16(10), 8894-8918.
39. Liao, C., Li, Y., & Tjong, S. C. (2019). Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, 20(2), 449.

40. Morales, J., Morán, J., Quintana, M., & Estrada, W. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(2), 177-184.
41. Saenz, G., Hernández, M. C., & Martínez, L. A. (2011). Síntesis acuosa de nanopartículas de plata. *Revista Latino Americana de Metalurgia y Materiales*, 3, 34-35.
42. Das, M. R., Sarma, R. K., Borah, S. C., Kumari, R., Saikia, R., Deshmukh, A. B., ... & Boukherroub, R. (2013). The synthesis of citrate-modified silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 128-136.
43. Dubas, S. T., & Pimpan, V. (2008). Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing. *Talanta*, 76(1), 29-33.
44. Rojas Cáceres, J. P. (2008). Estudio mineralización de carbonato de calcio usando como matriz quitosano y mezclas de quitosano con polímeros sintéticos hidrosolubles. Universidad de Chile
45. Al Omari, M. M. H., Rashid, I. S., Qinna, N. A., Jaber, A. M., & Badwan, A. A. (2016). Calcium carbonate. Profiles of drug substances, excipients and related methodology, 41, 31-132. VCC
46. Davidson, M. W., & Abramowitz, M. (2002). Optical microscopy. *Encyclopedia of imaging science and technology*, 2(1106-1141), 120.
47. Velandia, F., & Hurtado, M. F. (2017). Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir. *Ingeciencia*, 2(2), 67-75.
48. Paraguay-Delgado, F. (2020). Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13(25), 101-131.
49. Caschera, D., Toro, R. G., Federici, F., Montanari, R., de Caro, T., Al-Shemy, M. T., & Adel, A. M. (2020). Green approach for the fabrication of silver-oxidized cellulose nanocomposite with antibacterial properties. *Cellulose*, 27(14), 8059-8073.
50. Schmitt, J., & Flemming, H. C. (1998). FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41(1), 1-11.

51. Guerrero-Pérez, M. O., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 25-33.
52. JIS Z 2801:2000. Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy. Japanese Industrial Standard
53. El-Wakil, N. A., Hassan, E. A., Abou-Zeid, R. E., & Dufresne, A. (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate polymers*, 124, 337-346.
54. Nguyen, H. L., Tran, T. H., Hao, L. T., Jeon, H., Koo, J. M., Shin, G., ... & Oh, D. X. (2021). Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications. *Carbohydrate polymers*, 271, 118421.
55. Sarwar, M. S., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Ahmad, T., & Hussain, A. (2018). Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 184, 453-464.
56. Costa, S. M., Ferreira, D. P., Teixeira, P., Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Figueiro, R. (2021). Active natural-based films for food packaging applications: The combined effect of chitosan and nanocellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 241-251.
57. Takabait, F., Mahtout, L., Villarejo, L. P., Hurtado, B. C., & Soto, P. J. S. (2016). Obtención de nanopartículas de carbonato de calcio a partir de precursores inorgánicos y sacarosa como aditivo con potencial utilización como biomaterial. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 55(5), 179-184.
58. Ma, M. G., Liu, S., & Fu, L. H. (2016, November). Calcium carbonate and cellulose/calcium carbonate composites: synthesis, characterization, and biomedical applications. In *Materials Science Forum* (Vol. 875, pp. 24-44). Trans Tech Publications Ltd.
59. Alejandro, M. D. P. P. L., Beatriz, M. C. A., Castro-Guerrero, C. F., & Ulises, L. S. (2021). One step in situ synthesis of Ag/AgCl nanoparticles in a cellulose nanofiber matrix for the development of energy storage paper. *Cellulose*, 28(10), 6339-6351.
60. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., ... & Lindström, T. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941.

61. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical society reviews*, 40(7), 3941-3994.
62. Lutz-Bueno, V., Diaz, A., Wu, T., Nyström, G., Geiger, T., & Antonini, C. (2022). Hierarchical structure of cellulose nanofibril-based foams explored by multimodal X-ray scattering. *Biomacromolecules*, 23(3), 676-686.
63. Roopchund, R., Andrew, J., & Sithole, B. (2022). Using cellulose nanocrystals to improve the mechanical properties of fly ash-based geopolymer construction materials. *Engineering science and technology, an international journal*, 25, 100989.
64. Sehaqui, H., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2011). High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites science and technology*, 71(13), 1593-1599.
65. Shin, J. U., Gwon, J., Lee, S. Y., & Yoo, H. S. (2018). Silver-incorporated nanocellulose fibers for antibacterial hydrogels. *ACS omega*, 3(11), 16150-16157.
66. Ghosh, G. (1999). Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. *Optics Communications*, 163(1-3), 95-102.
67. Faraco, T. A., Fontes, M. D. L., Paschoalin, R. T., Claro, A. M., Gonçalves, I. S., Cavicchioli & Legnani, C. (2023). Review of bacterial nanocellulose as suitable substrate for conformable and flexible organic light-emitting diodes. *Polymers*, 15(3), 479.
68. Abalymov, A. A., Verkhovskii, R. A., Novoselova, M. V., Parakhonskiy, B. V., Gorin, D. A., Yashchenok, A. M., & Sukhorukov, G. B. (2018). Live-Cell Imaging by Confocal Raman and Fluorescence Microscopy Recognizes the Crystal Structure of Calcium Carbonate Particles in HeLa Cells. *Biotechnology journal*, 13(11), 1800071.
69. Fravel, D., Olivain, C., & Alabouvette, C. (2003). *Fusarium oxysporum* and its biocontrol. *New phytologist*, 157(3), 493-502.
70. Dakal, T. C., Kumar, A., Majumdar, R. S., & Yadav, V. (2016). Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Frontiers in microbiology*, 7, 1831.
71. Długosz, M., Bulwan, M., Kania, G., Nowakowska, M., & Zapotoczny, S. (2012). Hybrid calcium carbonate/polymer microparticles containing silver nanoparticles as antibacterial agents. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(12), 1313.

72. Dardo, R. B. C., Jagus, R. J., Imura, M., & Banal, R. G. (2024). X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Natural Calcite Minerals found in Southern Philippines by Williamson-Hall Method. *Journal of Engineering, Environment, and Agriculture Research*, 3(1), 29-37.
73. Fan, X., Gao, Y., He, W., Hu, H., Tian, M., Wang, K., & Pan, S. (2016). Production of nano bacterial cellulose from beverage industrial waste of citrus peel and pomace using *Komagataeibacter xylinus*. *Carbohydrate Polymers*, 151, 1068-1072.
74. Meng, Y. (2015). A sustainable approach to fabricating Ag nanoparticles/PVA hybrid nanofiber and its catalytic activity. *Nanomaterials*, 5(2), 1124-1135.
75. Anwar, B., Bundjali, B., Sunarya, Y., & Arcana, I. M. (2021). Properties of bacterial cellulose and its nanocrystalline obtained from pineapple peel waste juice. *Fibers and Polymers*, 22(5), 1228-1236.
76. Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., ... & Youk, J. H. (2005). Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 340(15), 2376-2391.
77. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438-5466.
78. Hishikawa, Y., Togawa, E., & Kondo, T. (2017). Characterization of individual hydrogen bonds in crystalline regenerated cellulose using resolved polarized FTIR spectra. *ACS omega*, 2(4), 1469-1476.
79. Du, H., Williams, C. T., Ebner, A. D., & Ritter, J. A. (2010). In situ FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO₂ in K-promoted HTlc. *Chemistry of Materials*, 22(11), 3519-3526.
80. Maryana, R., Anwar, M., Suwanto, A., Hasanah, S. U., & Fitriana, E. (2020). Comparison study of various cellulose acetylation methods from its IR spectra and morphological pattern of cellulose acetate as a biomass valor. *Nature Environment and Pollution Technology*, 19(2), 669-675.
81. Weiss, P., Lapkowski, M., Legeros, R. Z., Bouler, J. M., Jean, A., & Daculsi, G. (1997). Fourier-transform infrared spectroscopy study of an organic–mineral composite for bone and dental substitute materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(10), 621-629.

82. Bullen, H. A., Oehrle, S. A., Bennett, A. F., Taylor, N. M., & Barton, H. A. (2008). Use of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy to identify microbial metabolic products on carbonate mineral surfaces. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(14), 4553-4559.
83. Zhao, Y., Peng, C., Yang, Z., Liu, Z., Khong, H. Y., Benjakul, S., ... & Yang, R. (2025). Mechanically Strong and Flame-Retardant Cellulose-Based Aerogel Prepared via Phosphorylation-Coupled Ca²⁺ Coordination. *Gels*, 11(6), 408.
84. Rosa, M. D. F., Medeiros, E., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., ... & Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate polymers*, 81(1), 83-92.
85. Reig, F. B., Adelantado, J. G., & Moreno, M. M. (2002). FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*, 58(4), 811-821.
86. Szymańska-Chargot, M., Cieśla, J., Chylińska, M., Gdula, K., Pieczywek, P. M., Koziół, A., ... & Zdunek, A. (2018). Effect of ultrasonication on physicochemical properties of apple based nanocellulose-calcium carbonate composites. *Cellulose*, 25(8), 4603-4621.
87. Takei, K. I., Takahashi, R., & Noguchi, T. (2008). Correlation between the hydrogen-bond structures and the C=O stretching frequencies of carboxylic acids as studied by density functional theory calculations: Theoretical basis for interpretation of infrared bands of carboxylic groups in proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(21), 6725-6731.
88. Zhu, Q., Wang, J., Sun, J., & Wang, Q. (2020). Preparation and characterization of regenerated cellulose biocomposite film filled with calcium carbonate by in situ precipitation. *BioResources*, 15(4), 7893-7907.
89. Kwon, G. J., Han, S. Y., Park, C. W., Park, J. S., Lee, E. A., Kim, N. H., ... & Lee, S. H. (2020). Adsorption characteristics of Ag nanoparticles on cellulose nanofibrils with different chemical compositions. *Polymers*, 12(1), Article 164.
90. Hodoroba, V. D., Rades, S., Salge, T., Mielke, J., Ortel, E., & Schmidt, R. (2016). Characterisation of nanoparticles by means of high-resolution SEM/EDS in transmission mode. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 109, No. 1, p. 012006). IOP Publishing.

91. Zhou, S., Peng, H., Zhao, A., Zhang, R., Li, T., Yang, X., & Lin, D. (2024). Synthesis of bacterial cellulose nanofibers/Ag nanoparticles: Structure, characterization and antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 259, 129392.
92. Azulay, D. N., Abbasi, R., Ben Simhon Ktorza, I., Remennik, S., Reddy M, A., & Chai, L. (2018). Biopolymers from a bacterial extracellular matrix affect the morphology and structure of calcium carbonate crystals. *Crystal Growth & Design*, 18(9), 5582-5591.