

Trabajo final de grado

Estudio: Grado en Ingeniería Química

Título: ESTUDIO Y EVALUACIÓN DE LA PREPARACIÓN DE NANOPAPELES CONDUCTORES CON NANO-FILAMENTOS DE PLATA (“Ag NANOWIRES”)

Documento: Memoria

Alumno: Anahí Pierina López Caipo

tutor: Joaquim Augustí Tarrés Farrés y Dr. Pere Mutjé Pujol

Departamento: EQATA

Área: Ingeniería Química

Convocatoria (mes/año): Setiembre 2016

AGRADECIMIENTOS

A Dios y mi familia en especial a mi madre por su paciencia, comprensión y apoyo incondicional. Esto va por Ustedes.

Al Sr. Joaquim Agustí Tarrés Farrés, por la tutela, transferencia de conocimientos, asesoría, buen humor, paciencia y predisposición a pesar de la distancia y diferencia horaria.

Al Dr. Pere Mutjé, por la tutela y asesoramiento en la realización de este proyecto.

Al grupo de investigación LEPAMAP por el asesoramiento y facilidades proporcionadas.

A la Helena Oliver por su ayuda incondicional y soporte cuando más lo he necesitado.

A la Dra. Fabiola Vilaseca, Makara Lay y Albert Serra por sus consejos.

Al Jacob Soler por su ayuda y por hacer que la estadía en el laboratorio sea más ameno.

A todos mis amigos por entender mi falta de tiempo y nervios.

ABREVIACIONES

AgNPs: Nanopartículas de plata

AgNWs: “*Silver nanowires*” o nano-filamentos de plata

BC: Celulosa Bacteriana

BNC: Nanocelulosa bacteriana

BS: “*Basillus Subtilis*”

CC: Contenido de Carboxilos

CNC: Nanocristales de celulosa

CNF: Nanofibras de celulosa

CR: Carga de ruptura

DC: Demanda catiónica

DP: Grado de polimerización

EDA: Etilenodiamina

EG: Etilenglicol

EDX: “*Energy dispersive X-ray spectroscopy*”

HINS: Aplicación de sonidos de alta intensidad

HPH: Homogeneización de alta presión

ISO: “*International Organization for Standardization*”

LEPAMAP: “*Laboratori d’Enginyeria Paperera i Materials Polimers*”

L_R: Longitud de ruptura

MEF: “*Metal Enhanced Fluorescence*”

NMMO: N- Metilmorfolina N-Oxido

NPs: Nanopartículas

OLED: “*Organic light – emitting diode*”

PEN: Polietileno-naftalato

PET: Polietileno-tereftalato

PVP: Polivinilpirrolidona

P_{Ads}^+ : Poli-DADMAC adherido superficialmente

Poli-DADMAC: Cloruro de polidialildimetilamonio

RMN: Resonancia magnética nuclear

SEM: “*Scanning Electron Microscopy*”

SERS: “*Surface – Enhanced Raman Spectroscopy*”

$S_{poli-DADMAC}$: Superficie del poli-DADMAC

T: Transmitancia

TEM: “*Transmission Electron Microscopy*”

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo

TI: Índice de tracción

UNE: Acrónimo de una Normal Española

0D: 0 dimensiones

1D: Unidimensional

σ_{CNF} : Superficie específica de las CNF

Θ_{CNF} : Diámetro de las CNF

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS	5
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 LA CELULOSA	6
2.1.1 Estructura química de las macromoléculas de celulosa	7
2.1.2 Polimorfismo de celulosa	9
2.1.2.1 Celulosa I.....	10
2.1.2.2 Celulosa II.....	10
2.1.2.3 Celulosa III	11
2.1.2.4 Celulosa IV	11
2.1.3 Microfibrillas de celulosa	11
2.2 NANOCELULOSA.....	14
2.2.1 Clasificación de las estructuras de las nanocelulosas	14
2.2.1.1 Nanocristales de celulosa (CNC).....	14
2.2.1.2 Nanofibras de celulosa (CNF)	15
2.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs)	23
2.3.1 Síntesis de las nanopartículas de plata (AgNPs).....	26
2.3.2 Síntesis de los nano-filamentos de plata (AgNWs)	28
3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS	30
3.1 OBTENCIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA (CNF).....	30
3.1.1 Pre-tratamientos de la fibra.....	30
3.1.1.1 Oxidación TEMPO	30
3.1.1.2 Hidrólisis enzimática	32
3.1.2 Desestructuración de la fibra	33
3.1.3 Caracterización de las nanofibras de celulosa (CNF)	34
3.1.3.1 Consistencia.....	34
3.1.3.2 Determinación de la concentración de grupos carboxílicos siguiendo el método Conductimetría	34
3.1.3.3 Determinación de la demanda catiónica (DC)	35
3.1.3.4 Rendimiento.....	36
3.1.3.5 Transmitancia	36
3.1.3.6 Determinación de la superficie específica de las CNF (σ_{CNF}) y su diámetro (Θ_{CNF}).....	36
3.2 OBTENCIÓN DE LOS NANO-FILAMENTOS DE PLATA (AgNWs)	38
3.2.1 Síntesis de los nano-filamentos de plata (AgNWs)	39
3.2.1.1 Método 1	39
3.2.1.2 Método 2.....	40
3.2.1.3 Método 3 y método 4.....	41
3.2.1.4 Método 5.....	42

3.3 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOPAPELES CNF/AgNWs.....	43
3.3.1 Propiedades mecánicas	46
3.3.2 Espesor	47
3.3.3 Transmitancia	48
3.3.4 Conductividad.....	49
3.3.5 SEM y EDX.....	50
3.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.....	51
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA (CNF)	52
4.1.1 Determinación de la concentración de grupos carboxílicos siguiendo el método Conductimetría	52
4.1.2 Determinación de la demanda catiónica (DC)	54
4.1.3 Rendimiento	55
4.1.4 Transmitancia	55
4.1.5 Determinación de la superficie específica de las CNF (σ_{CNF}) y su diámetro (Θ_{CNF}).....	56
4.2 SÍNTESIS DE LOS NANO-FILAMENTOS DE PLATA (AgNWs)	58
4.2.1 Método 1.....	58
4.2.2 Método 2.....	59
4.2.3 Método 3 y 4.....	61
4.2.4 Método 5.....	63
4.3 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOPAPELES DE CNF/AgNWs.....	65
4.3.1 Propiedades mecánicas	65
4.3.2 Espesor	69
4.3.3 Transmitancia	71
4.3.4 Conductividad.....	73
4.3.5 SEM y EDX.....	77
4.4 MODIFICACIÓN DEL MÉTODO 5.....	82
4.5 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.....	83
5. CONCLUSIONES.....	85
6. PRESUPUESTO ESTIMADO.....	88
6.1 MANO DE OBRA	88
6.2 MATERIAL UTILIZADO	88
6.3 ALQUILER DE MAQUINARIA	89
6.4 SUMINISTROS.....	90
6.5 COSTO TOTAL DEL PROYECTO	90
7. PLANIFICACIÓN	91
8. BIBLIOGRAFIA.....	93

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 3.1 Resumen de los métodos y sus respectivos reactivos.</i>	39
<i>Tabla 3.2 Cambio de color durante la síntesis de los AgNWs en el tiempo.</i>	42
<i>Tabla 4.1 Valores comparativos de la CC de las CNF utilizadas.</i>	52
<i>Tabla 4.2 Valores comparativos de la DC de las CNF utilizadas.</i>	54
<i>Tabla 4.3 Rendimiento de nanofibrilación en función del tipo de CNF.</i>	55
<i>Tabla 4.4 Valores de la transmitancia en función de las CNF utilizadas.</i>	56
<i>Tabla 4.5 Valores de la CC y la DC.</i>	56
<i>Tabla 4.6 Valores de la superficie específica y diámetro en función del tipo de CNF.</i>	57
<i>Tabla 4.7 Resultados de la incorporación de los AgNWs "layer by layer".</i>	65
<i>Tabla 4.8 Resultados de la incorporación de los AgNWs "layer by layer".</i>	66
<i>Tabla 4.9 Resultados de la incorporación de los AgNWs "layer by layer".</i>	66
<i>Tabla 4.10 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.</i>	69
<i>Tabla 4.11 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.</i>	70
<i>Tabla 4.12 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.</i>	70
<i>Tabla 4.13 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.</i>	71
<i>Tabla 4.14 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.</i>	71
<i>Tabla 4.15 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.</i>	72
<i>Tabla 4.16 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles aplicados en masa.</i>	72
<i>Tabla 4.17 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.</i>	73
<i>Tabla 4.18 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.</i>	74
<i>Tabla 4.19 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.</i>	74
<i>Tabla 4.20 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.</i>	75
<i>Tabla 4.21 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.</i>	76
<i>Tabla 4.22 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.</i>	76
<i>Tabla 6.1 Presupuesto de la mano de obra.</i>	88
<i>Tabla 6.2 Presupuesto del material utilizado.</i>	88
<i>Tabla 6.3 Presupuesto del alquiler de la maquinaria.</i>	89
<i>Tabla 6.4 Resumen del presupuesto.</i>	90

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 Estructura química básica de la celulosa y el sistema de numeración de átomos de carbono en unidad de anhidro-glucosa de la celulosa [30]</i>	8
<i>Figura 2.2 Inter-conversiones de polimorfos de celulosa [30]</i>	10
<i>Figura 2.3 Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intra- e inter-moleculares de la celulosa [30]</i> ,	12
<i>Figura 2.4 Representación esquemática de la estructura jerárquica de una fibra lignocelulósica [30]</i> . 12	
<i>Figura 2.5 Número de publicaciones en el tiempo. [31]</i>	15
<i>Figura 2.6 Estructura tridimensional de las CNF. [48]</i>	16
<i>Figura 2.7 Mecanismo de oxidación TEMPO [72]</i>	19
<i>Figura 2.8 Hidrólisis de la celulosa. [87]</i>	21
<i>Figura 2.9 Diferentes nanoestructuras de plata sintetizadas mediante reducción de plata en etilenglicol, empleando PVP como agente estabilizante [29]</i>	25
<i>Figura 2.10 Mecanismo de formación de AgNPs a partir de la reducción química en disolución de nitrato de plata [29]</i>	26
<i>Figura 2.11 Método de síntesis de AgNPs empleando reactivos respetuosos con el medio ambiente [29]</i>	27
<i>Figura 2.12 Mecanismo de crecimiento de AgNWs usando moléculas de PVP de (a) longitud de cadena corta, (b) longitud de cadena larga, y (c) longitud mixta [81]</i>	29
<i>Figura 3.1 Reactor de presión atmosférica</i>	32
<i>Figura 3.2 Homogeneizador de alta presión</i>	33
<i>Figura 3.3 Sonicador procesador de ultrasonidos</i>	43
<i>Figura 3.4 Pantalla del sonicador dónde se muestran sus parámetros</i>	44
<i>Figura 3.5 Estufa a 50°C</i>	44
<i>Figura 3.6 Montaje de la filtración al vacío</i>	45
<i>Figura 3.7 Cámara climática</i>	46
<i>Figura 3.8 Dinamómetro</i>	46
<i>Figura 3.9 Micrómetro</i>	48
<i>Figura 3.10 Espectrofotómetro de doble haz UV-VIS</i>	49
<i>Figura 3.11 Multímetro digital y pintura de plata</i>	50
<i>Figura 4.1 Imágenes SEM de los AgNWs sintetizados con diferentes tasas de inyecciones de (a) 1, (b) 3, (c) 5 y (d) 6 mL/h [79]</i>	60
<i>Figura 4.2 Solución viscosa de color amarillo-marrón</i>	61
<i>Figura 4.3 Esquema del contenido de Cu que contiene la síntesis de polioles de AgNWs</i>	61
<i>Figura 4.4 Solución de color gris oscuro y el nanopapel hecho vía "casting"</i>	63
<i>Figura 4.5 Solución antes y después de la síntesis de los AgNWs</i>	64
<i>Figura 4.6 Nanopapel conductor siguiendo el método de "casting"</i>	64
<i>Figura 4.7 Aglomeración de las CNF y los AgNWs</i>	67
<i>Figura 4.8 Formación del nanopapel vía "casting" antes y después de un tiempo determinado</i>	68
<i>Figura 4.9 Formación del nanopapel vía filtración al vacío</i>	68
<i>Figura 4.10 Imágenes SEM de la muestra de 90% AgNWs/10%CNF (aplicación en masa) a a) 200K aumentos b) 35K aumentos y c) 50K aumentos</i>	78

<i>Figura 4.11 Imágenes SEM de la muestra de 10g/m² de AqNWs- 40g/m² de CNF (aplicación superficial) a) 200K aumentos b) 35K aumentos y c) 50K aumentos.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.12 Imagen SEM de las AgNPs y sus diferentes nanoestructuras.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.13 Resultados del EDX y sus respectivos porcentajes de cada elemento presente.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.14 Nanopapel obtenido de la modificación del método 5.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.15 Cultivos de las diferentes muestras con diferentes gramajes dónde a) es el blanco, b) 40g/m² CNF -20g/m² AgNPs, c) 40g/m² CNF -25g/m² AgNPs, d) 40g/m² CNF -30g/m² AgNPs y e) 40g/m² CNF -40g/m² AgNPs.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 6.1 Distribución de los presupuestos.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 7.1 Planificación del proyecto (1/2).</i>	<i>91</i>
<i>Figura 7.2 Planificación del proyecto (2/2).</i>	<i>92</i>

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha sido definida como la comprensión y el control de la materia en dimensiones en torno a 1 y 100 nanómetros, donde el comportamiento único de la misma permite nuevas aplicaciones en diversos campos de la ciencia [1,2]. El término nanotecnología fue acuñado por el profesor Norio Taniguchi en 1974 para describir la precisión en la fabricación de los materiales a escala nanométrica. Sin embargo, el concepto de nanotecnología fue expuesto previamente por el profesor Richard P. Feynman en su célebre discurso durante la reunión de la Sociedad Americana de Física [3].

La nanotecnología ha tenido un amplio desarrollo en las últimas décadas en la físico-química y sus áreas afines. Es por ello que han surgido numerosas formas de obtención de nanomateriales con fines y aplicaciones en diversos campos, lo cual ha sido posible gracias al descubrimiento de que las propiedades fisicoquímicas de los materiales cambian drásticamente a medida que su tamaño se reduce hasta la escala nano. Entre los nanomateriales obtenidos, se destacan las nanopartículas de plata, debido a que tienen la capacidad de inhibir el crecimiento bacteriano. Su principal aplicación se ha centrado en el área de la salud, siendo utilizado en el recubrimiento de materiales dentales, prótesis, catéteres, injertos vasculares y tratamiento tópico de quemaduras [4].

Además, se han utilizado en otros campos de aplicación, como monitoreo del medio ambiente, catálisis, tratamiento ambiental, electrónica, óptica, fotónica y en la detección de espectroscopia Raman mejorada por superficie [5,6].

Para cada aplicación, las nanopartículas requieren unas características específicas que definirán las propiedades físicas y químicas, tales como el tamaño y distribución, forma, y carga superficial, entre otras. Uno de los desafíos en síntesis de estos materiales es la obtención de nanopartículas con forma y tamaño homogéneo. Para ello se modifican condiciones de reacción tales como concentración de reactivos, adición de agentes estabilizantes, tiempo de reacción, temperatura y agitación [7].

Las nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas,

catalíticas, etc. que, en general, se relacionan con el tamaño y la forma de los nuevos materiales y pueden ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica. Así, las propiedades únicas que muestran las nanopartículas metálicas provienen de la alta relación superficie-volumen, del confinamiento cuántico del movimiento electrónico en nanopartículas semiconductoras, de la resonancia de plasmones superficiales en algunas partículas metálicas o del super paramagnetismo en nanomateriales magnéticos. [1,8–10]

Las nano-estructuras unidimensionales (1D), tales como “*wires, tubes, belts y rods*” han sido estudiados durante las últimas décadas debido a sus buenas propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas. En esta última década ha habido un gran progreso en el campo de las nano-estructuras unidimensionales. Si nos centramos en el desarrollo de nano-filamentos semiconductores electrónicos, tradicionalmente, los dispositivos electrónicos como las pantallas, “*Smartphone*”, iluminación con diodos (OLED) o los paneles solares, se han fabricado mediante procesos que implican condiciones extremas (temperaturas de entre 300-500 ° C, vacío elevado, etc.).

Los materiales clásicos para su fabricación, han sido materiales inorgánicos como sustratos de silicio o vidrio, por lo que muchos dispositivos electrónicos suelen ser rígidos e inflexibles. En este sentido, la preparación de dispositivos electrónicos flexibles es una línea de elevado interés. Una de las vías para conseguir dispositivos flexibles con propiedades conductoras es la deposición de partículas conductoras sobre films de plástico. Aun así, sin embargo, las temperaturas de impresión todavía son demasiado elevadas (200 ° C) para plásticos como el polietileno tereftalato (PET) o el polietileno Naftalato (PEN).

Los nano-filamentos son unidimensionales, tienen estructuras anisotrópicas, de diámetro pequeño y una relación grande entre superficie-volumen. Por lo tanto, sus propiedades físicas son diferentes a las de diferente escala y dimensión. [11]

El estudio de los nano-filamentos es particularmente difícil, es por este motivo que los científicos han hecho un gran progreso en el desarrollo de las diferentes metodologías para la fabricación de nano-filamentos y su caracterización.

Los nano-filamentos metálicos pueden también proporcionar un sistema de modelo único para sondear experimentalmente fenómenos físicos como la conductancia y

localización de efectos cuantificados. Los nano-filamentos de plata con dimensiones bien definidas, representan una clase particular de nano-estructuras interesantes para sintetizar y estudiar, ya que la plata a granel exhibe la más alta conductividad eléctrica y térmica entre todos los metales. La plata es también un material importante que se ha utilizado en una gran variedad de aplicaciones comerciales, y el rendimiento de la plata en estas aplicaciones podría ser potencialmente mejorada mediante el procesamiento de plata en nano-estructuras 1D (en vez de como dimensiones cero (0D) nano-partículas) con controlables dimensiones y relaciones de aspecto. Por ejemplo, la carga de plata en materiales compuestos poliméricos podría ser enormemente reducida si las nano-partículas fuesen reemplazadas por nano-filamentos que tienen relaciones de aspecto superiores.

Aunque un número de enfoques (tales como los basados en procesos de vapor-sólidos y vapor-líquido-sólido) se han desarrollado con éxito para la generación de nano-filamentos de semiconductores a dieléctricos, el método más ampliamente utilizado para la generación de nano-filamentos metálicos sigue siendo la síntesis dirigida por moldes que implica ya sea deposiciones química o electroquímica.[12]

Los nano-filamentos de Ag se han utilizado en diversas aplicaciones tales como el aumento de la superficie de dispersión Raman (SERS)[13], la catálisis [14], los cristales fotónicos [15], la microelectrónica [16] y nano-sensores biológicos .

Por ahora, se han desarrollado varios métodos para la síntesis de nano-filamentos de Ag. Estos métodos incluyen la síntesis química [17,18], técnica electroquímica [19], el método hidrotérmico [20,21], técnica de irradiación de fotodetección ultravioleta [22,23], plantilla de ADN [24], el proceso de poliol [25,26], entre otros.

Los nano-filamentos están atrayendo mucho interés por parte de aquellos que tratan de aplicar la nanotecnología y (especialmente) para aquellos que se dedican a la investigación de la nanociencia.

Debido a su densidad única de estados electrónicos, en el límite de diámetros pequeños, se espera que los nano-filamentos puedan exhibir significativamente diferentes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas a sus homólogos a granel cristalinas en 3D.

Sin embargo, las medidas de los nano-filamentos son normalmente bastante grandes ($> 1\text{nm}$) para dar lugar a estructuras cristalinas locales que están estrechamente relacionadas con sus materiales de origen, lo que permite predicciones teóricas sobre sus propiedades para hacerlo con base en el conocimiento de sus propiedades de volumen.

No sólo los nano-filamentos presentan muchas propiedades que son similares, sino también otros que son claramente diferentes, los nano-filamentos también tienen la ventaja de que en algunos de los materiales para ciertas propiedades se pueden controlar de forma independiente. Ciertas propiedades también se pueden mejorar de forma no lineal en nano-filamentos de pequeño diámetro, mediante la explotación de los aspectos singulares de la densidad electrónica 1D. [11]

Por lo tanto, la investigación de nano-filamentos es de amplio interés en el momento actual. El objetivo es centrarse en las propiedades de nano-filamentos que difieren de las de sus materiales a granel cristalinas, con la vista puesta en posibles aplicaciones que podrían surgir de las propiedades únicas de los nano-filamentos y de futuros descubrimientos en este campo. [11]

También es de utilidad la comparación de las propiedades entre los nano-filamentos y nanotubos [11] y muchos de los comentarios que han sido escritos sobre nanotubos de carbono [27,28], que pueden considerarse como un sistema modelo unidimensional.

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en aplicaciones tan dispares como joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos. De todos estos usos, uno de los más importantes es su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos. [29]

1.1 OBJETIVOS

En el presente trabajo, se abordará la preparación de filmes con propiedades conductoras. La formulación de los filmes será principalmente nanofibras de celulosa recubiertas o combinadas con un metal polímero conductor. Para la incorporación de este metal en el filme se prepararán nano-filamentos de plata que posteriormente serán adicionados mediante un sistema "*layer by layer*" y en masa con las nanofibras de celulosa.

Se estudiará la preparación de nano-filamentos de plata a partir de nitrato de plata y su posible aplicación en los filmes.

A continuación también se estudiarán las propiedades finales de los filmes. Se estudiará también la influencia del tipo de nanofibras sobre las propiedades finales. Las propiedades mecánicas para caracterizar los filmes obtenidos serán, principalmente, propiedades mecánicas a tracción, propiedades conductoras (conductividad) y propiedades ópticas como el microscopio de escaneo de electrones ("*Scanning electron microscopy*", SEM).

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 LA CELULOSA

La celulosa fue descubierta en 1838 por el químico francés Anselme Payen, que a partir de materia vegetal consiguió aislarla y determinar la fórmula química. En el año 1870 la “*Hyatt Manufacturing Company*” produjo con éxito el primer polímero termoplástico, el celuloide (derivado de la celulosa). En 1920, Hermann Staudinger determinó la estructura del polímero de celulosa y en el año 1922, Kobayashi i Shodan lo sintetizaron químicamente

En todas las especies de plantas terrestres y acuáticas, la pared celular primaria es una estructura dinámica y su material constitutivo debe ser sintetizado en una forma que es competente para someterse a la extensión. La función de la celulosa es proporcionar la rigidez mecánica. La celulosa, el polímero más abundante en la Tierra, ya que forma la mayor parte de su biomasa, es un ejemplo clásico de elementos de refuerzo. Materiales basados en celulosa natural han sido utilizados por nuestra sociedad como materiales de ingeniería durante miles de años y esto continúa hoy teniendo en cuenta los grandes mercados mundiales de las industrias de productos forestales, papel, textiles, etc. Sin embargo, la naturaleza de la celulosa está estrechamente asociada con otros materiales, y la liberación de nanopartículas de celulosa implica una etapa de purificación química, seguido de tratamiento de alta cizalladura (o tensión cortante) mecánica la cual conduce a la celulosa microfibrilada o mediante tratamiento de hidrólisis que conduce a la formación de nanocristales de celulosa.

Las nanopartículas celulósicas tienen alta relación de aspecto, baja densidad, y una superficie altamente reactiva como un resultado de la alta densidad de grupos hidroxilo soportados por la molécula de celulosa [30].

La celulosa también es sintetizada por las algas, tunicados, y algunas bacterias. A pesar de su simplicidad química relativa, la estructura física y morfológica de la celulosa nativa en las plantas superiores es compleja y heterogénea. Además, las moléculas de celulosa están íntimamente asociadas con otros polisacáridos y la lignina en las paredes celulares de la planta, dando como resultado morfologías aún más complejas. [31]

Este abundante biopolímero es sintetizado en las paredes celulares de las plantas. Su biosíntesis, sin embargo, no sólo tiene lugar en las paredes celulares sino que se conocen otras vías de síntesis, tales como: animal, bacteriana, química y enzimática.

Es un material renovable e inagotable, la celulosa se ha convertido en un producto primario muy importante en muchos sectores de la industria. Este polisacárido es esencial en el mundo vegetal ya que es el principal componente de la pared celular vegetal. [32]

La producción anual de celulosa se estima ser mayor de 7,5 x 10¹⁰ toneladas. [33]

2.1.1 Estructura química de las macromoléculas de celulosa

Aunque la celulosa se ha utilizado durante siglos en muy diversas aplicaciones, su composición química, estructura y morfología permanecieron mucho tiempo ignorado. Los avances en la estructura molecular de la celulosa está ligada a la evolución de las técnicas de caracterización tales como la difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopia en estado sólido de resonancia magnética nuclear (RMN), la dispersión de neutrones, etc.

Las industrias del papel y de cartón son los mayores consumidores de celulosa. Sólo 2% de la celulosa utilizada (3,2 millones de toneladas en 2003) se utiliza para producir fibras, películas de celulosa regenerada y para la síntesis de ésteres de celulosa o éteres. El desarrollo tecnológico, especialmente en el campo de la biología molecular, en estas áreas ofrece nuevas oportunidades. Algunos animales, particularmente rumiantes y termitas, pueden digerir la celulosa con la ayuda de microorganismos simbióticos. La celulosa no es digerible por los seres humanos, y se refiere a menudo como "fibra dietética" o "fibra". Hasta la fecha, varios comentarios se han publicado en la investigación de la celulosa, estructura y aplicaciones. [34,35] La estructura de la celulosa ha estado bajo investigación desde los primeros días de la ciencia de los polímeros. Se demostró que la glucosa 2, 3,6 trimetil fue el producto cuantitativo único resultante de la metilación y la hidrólisis de la celulosa. [36,37].

Este trabajo demuestra que en la celulosa los átomos de carbono 2, 3 y 6 llevan hidroxilos libres disponibles para la reacción. La estructura química básica de la celulosa se presenta en la *Figura 2.1* Se compone de β -1, 4-unida a anillos D-glucopiranosos. Las unidades de monómero adyacentes están dispuestas de modo que

oxígenos glucosídicos apuntan en frente y la unidad de repetición de la cadena polimérica de la celulosa se compone de dos anillos de β -D-glucopiranososa girado con respecto a la otra para formar un denominado unidad de celobiosa *Figura 2.1* El sistema de numeración de átomos de carbono en unidad de anhidroglucosa de la celulosa también está indicado en la *Figura 2.1*. El ángulo de enlace C-O-C entre dos anillos de β -D-glucopiranososa es de $\sim 116^\circ$ [38]. Hoy en día, la conformación del anillo de glucopiranososa está bien establecida debido a numerosas investigaciones cristalográficas de D-glucosa y celobiosa [39] y otros estudios físico-químicos [40] evidencian que el anillo adopta una conformación de silla designada como C1 (en ésteres o éteres de celulosa, el anillo retiene esta conformación [41]). Como resultado de su enlace glicosídico equatorial-equatorial, las cadenas de celulosa tienen sus unidades colocadas de manera que sus anillos adyacentes pueden formar enlaces de hidrógeno entre el átomo de oxígeno del anillo de una unidad de glicosilo y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo en C3 del anillo precedente.

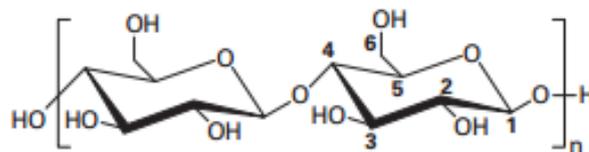


Figura 2.1 Estructura química básica de la celulosa y el sistema de numeración de átomos de carbono en unidad de anhidro-glucosa de la celulosa [30]

Estos enlaces de hidrógeno impiden la rotación libre de los anillos a lo largo de sus enlaces glicósidos que resulta en la rigidización de la cadena. Estas unidades de celobiosa están unidos covalentemente para formar una cadena extendida, insoluble, recta de homopolímero lineal que consiste en residuos de entre 2.000-27.000. El grado de polimerización (DP) de la celulosa nativa depende de la fuente y se supone que las cadenas de celulosa consisten de aproximadamente 10.000 unidades de glucopiranososa en celulosa de madera y 15.000 en celulosa de algodón [30]. *Valonia* presenta un DP alrededor de 26.500. Dada una unidad de glucosa como 0,515nm (5,15 Å) de largo, para los valores de DP que van desde 2.000 a 27.000, las moléculas de celulosa pueden tener longitudes medias que oscilan entre 1 y 14 micras considerando cadenas estiradas.

Una de las características más específicas de la celulosa es que cada uno de sus monómeros lleva tres grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo y su capacidad de enlace de hidrógeno juegan un papel importante en la dirección de embalaje cristalino y en las propiedades físicas de estos materiales que son altamente cohesivos. Los dos extremos de la cadena son químicamente diferentes. Un extremo tiene una unidad de D-glucopiranososa en el que el átomo de carbono anomérico está envuelto de un enlace glicosídico y tiene un alcohol secundario libre en el C4. El otro extremo tiene una unidad de D-glucopiranososa en el que el átomo de carbono anomérico está libre. Esta función “*hemiacetal*” cíclica está en un equilibrio con una pequeña proporción de un aldehído que da lugar a la reducción de propiedades de este extremo de la cadena, de manera que la cadena de celulosa tiene polaridad. Este extremo se llama reductora, ya que tiene la capacidad de reducir los iones Cu^{2+} en iones Cu^+ en “*Fehling's solution*”. Esto le da a la celulosa una cierta polaridad. La determinación de la orientación relativa de cadenas de celulosa en la estructura tridimensional ha sido y sigue siendo uno de los principales problemas en el estudio de la celulosa [30].

2.1.2 Polimorfismo de celulosa

Los grupos hidroxilo libres presentes en la macromolécula de celulosa son propensos a estar involucrados en una serie de enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares, lo que puede dar lugar a diversos arreglos cristalinos ordenados.

El polimorfismo es más típico en los cristales de compuestos orgánicos cuyas moléculas contienen grupos capaces de hacer enlaces de hidrógeno. La unidad de repetición de la celulosa, o celobiosa, incluye seis grupos hidroxilo y tres átomos de oxígeno [30].

Debido a diversos acuerdos mutuos de los anillos de glucopiranososa y la posibilidad de cambios conformacionales de los grupos hidroximetil, las cadenas de celulosa pueden exhibir diferentes envases de cristal. [41]

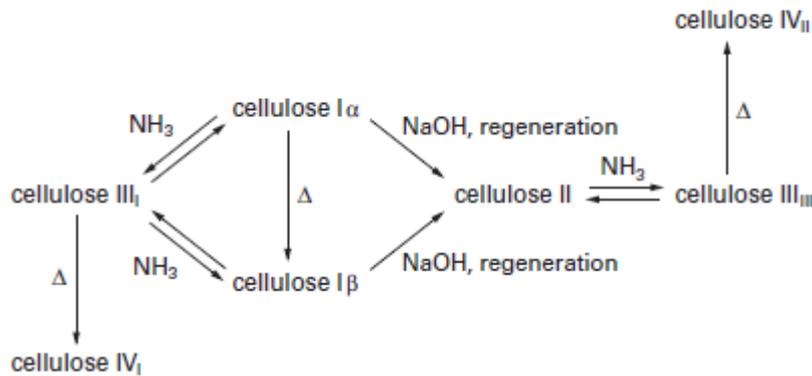


Figura 2.2 Inter-conversiones de polimorfos de celulosa [30].

2.1.2.1 Celulosa I

La celulosa se encuentra en la forma cristalina de la celulosa I (celulosa nativa). La estructura de la celulosa nativa se determina por difracción de rayos X y se describe como una celda monocónica que contiene dos cadenas de celulosa. [34]

La forma I α representa una fase tricónica con la célula de una sola cadena por unidad, mientras que la forma I β representa una fase monocónica con células de dos cadenas por unidad. La relación de los dos alomorfos I α y I β varía ostensiblemente dependiendo de la especie [30].

La fase I α se encuentra principalmente en celulosas producidos por organismos primitivos, tales como algas o bacterias, mientras que la celulosa I β radica principalmente en la celulosa producida por plantas (algodón, madera, etc.) y de animales, tales como animales marinos. [42]

2.1.2.2 Celulosa II

La celulosa II se puede preparar por mercerización y por regeneración. La mercerización se utiliza para activar el polímero antes de la producción de éter de celulosa técnico. La mercerización de la celulosa conduce sólo a su hinchazón, pero no a la disolución en cambio la regeneración es la solubilización de la celulosa I en un disolvente seguido de precipitación mediante dilución en un medio acuoso. Este es el proceso típico para la hilatura técnica de fibras de celulosa artificiales. Hay varios procesos industriales para la regeneración de la celulosa, tales como el proceso de amonio de cobre, y N-metilmorfolina N-óxido de (NMMO). Implican la disolución de celulosa seguido por la formación de fibras de celulosa regenerada [30].

Se encontró que la regeneración da un mayor nivel de conversión de la celulosa I a la celulosa II [43].

La estructura cristalina de la celulosa II, determinado por Kolpak y Stipanovic y Sarko fue estudiado por difracción de neutrones para confirmar que, la disposición tiene cadenas antiparalelas a diferencia de la celulosa I [44], que permite el establecimiento de un mayor número de enlaces de hidrógeno intermoleculares que la forma nativa.

La celulosa II se forma naturalmente por una cepa mutante de “*Gluconacetobacter xylinum*” [35] y se produce en el alga “*Halicystis*”.

2.1.2.3 Celulosa III

La celulosa III se obtiene a partir de un tratamiento con amoníaco líquido o con algunas aminas orgánicas, como el etileno diamina (EDA) seguido de un lavado con alcohol la cual permite la preparación de celulosa III ya sea a partir de celulosa I (que conduce a la forma de celulosa III_I) o de la celulosa II (que conduce a la forma III_{II}). Estas transformaciones son reversibles, lo que sugiere que la orientación de la cadena es similar a la del material de partida. Sin embargo, se observó una extensa descristalización y fragmentación de los cristales de celulosa durante la conversión de la celulosa I a celulosa III_I. Durante la transición inversa, es decir, durante la conversión nuevamente a celulosa I, se observó una recristalización pero la fragmentación, la distorsión y la restauración de los daños causados es incompleta [30].

2.1.2.4 Celulosa IV

Si tratamos la celulosa III a alta temperatura en glicerol se transforma en celulosa IV. Existen dos tipos de celulosa IV, la celulosa IV_I y IV_{II}, los cuales se obtuvieron a partir de celulosa III_I y III_{II}, respectivamente. Las conversiones nunca son totalmente completas, esto podría explicar las dificultades en la producción de patrones de difracción de rayos X de buena calidad. [45]

2.1.3 Microfibrillas de celulosa

La presencia de muchos grupos hidroxilo a lo largo de la cadena de celulosa tiene como resultado la formación de una cadena de hidrógeno intra- e intermolecular. Además, se establece una cadena de van der Waals entre las capas de cadenas [46]. Estas dos conexiones de enlaces permiten el establecimiento de estructuras cristalinas ordenadas. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares se producen principalmente entre el

hidrógeno transmitidas por el grupo OH del ciclo del carbono C3 y el oxígeno del anillo adyacente (O5) (véase la *Figura 2.3*) También puede haber una interacción entre el hidrógeno transmitido por el grupo OH primario del carbono C6 y el oxígeno del carbono 2 del anillo hidroxilo adyacente. Los enlaces intermoleculares se producen entre el hidrógeno del HO-6 hidroxilo primario y el oxígeno en la posición O3 en un ciclo de una unidad vecina [30].

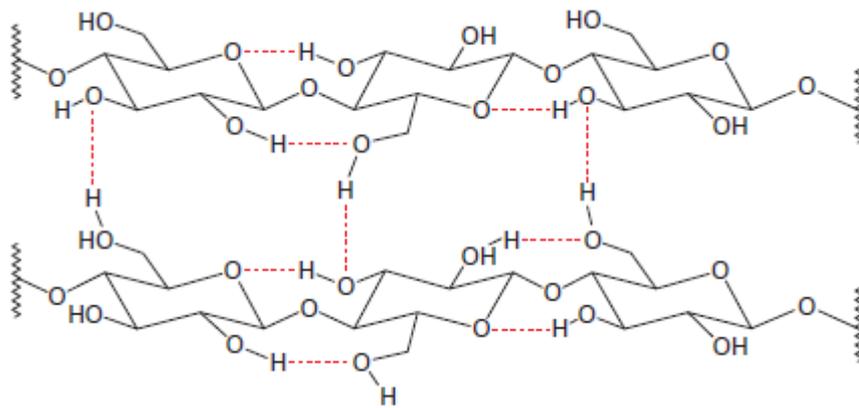


Figura 2.3 Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intra- e inter-moleculares de la celulosa [30].

Este arreglo ordenado molecular de las cadenas celulósicas paralelos entre sí es la base de una estructura de cristal llamado microfibrillas. La jerarquía de la estructura y la organización supramolecular de la celulosa se esquematiza en la *Figura 2.4*

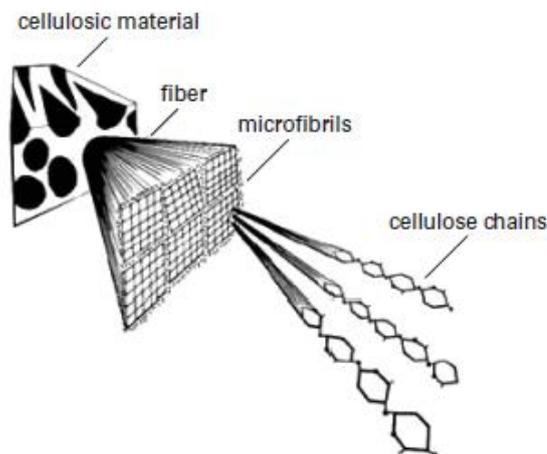


Figura 2.4 Representación esquemática de la estructura jerárquica de una fibra lignocelulósica [30].

La naturaleza microfibrilar de celulosa se estableció a partir de las observaciones en microscopía electrónica [46,47].

Para describir la disposición de las cadenas dentro de las microfibrillas, se han propuesto varios modelos. Se pueden agrupar en dos categorías: Modelos de cadenas estiradas [48] y por otro lado, modelos con cadenas plegadas.

Gracias a los estudios recientes sobre la polaridad de la cadena de microfibrillas de celulosa se ha podido demostrar que las cadenas son paralelas al eje principal de las microfibrillas. Las microfibrillas varían su longitud, anchura, formas y cristalinidad en función del origen de la celulosa. Normalmente son más anchas que largas. [49]

Por lo tanto, en la naturaleza, la celulosa se produce como una entidad en forma de barra o filiforme delgado, que surge de la asociación lineal de cristalitos. Esta entidad se denomina microfibrillas (Colección de cadenas de celulosa) y que forma la unidad estructural básica de la pared de la planta celular.

Cada microfibrilla se puede considerar como una cadena de cristalitos de celulosa, vinculado a lo largo del eje de la cadena de los dominios amorfos. Ellos se biosintetizan por enzimas y se depositan de manera continua.

Su estructura se compone de un predominantemente núcleo de celulosa cristalina. Esto se cubre con una vaina de poliglucosanos paracristalina rodeado por material de hemicelulosas.

El modelo Fengel es relativamente amplia, pero no tiene plenamente en cuenta la naturaleza compuesta de las microfibrillas de celulosa (partes cristalinas y amorfas). En efecto, si se considera una sola macromolécula de la celulosa, algunas partes de ella se encuentran en las partes cristalinas, mientras que otras se integran en zonas menos ordenadas [30].

2.2 NANOCELULOSA

El término nanocelulosa generalmente se refiere a materiales celulósicos que tienen al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros.

Podemos obtener nanocelulosa a partir de diferentes métodos de varias fuentes lignocelulósicas. Recientemente, hay un gran interés en las nanofibras de celulosa debido a su baja expansión térmica [50], alta relación de aspecto [51], la cual se define como la relación entre longitud y diámetro, también por sus buenas propiedades mecánicas y ópticas.

2.2.1 Clasificación de las estructuras de las nanocelulosas

Las nanocelulosas se pueden clasificar en 3 subcategorías principales según sus dimensiones, métodos de funciones y de preparación, que a su vez dependerá principalmente de la fuente de celulosa y condiciones de procesamiento.

Se utilizará la nomenclatura CNC para los nanocristales de celulosa y CNF para las nanofibras de celulosa.

2.2.1.1 Nanocristales de celulosa (CNC)

Los CNC presentan formas alargadas en forma de varilla cristalina, tienen una flexibilidad muy limitada en comparación con las CNF, ya que no contienen regiones amorfas. [52]

Los nanocristales de celulosa, también son conocidos como nanocilindros [53,54], nanobastones y cristales de celulosa en forma de varilla [55] que por lo general se aislaron a partir de fibras de celulosa mediante la hidrólisis ácida.

Tienen una relación de aspecto relativamente inferior con un diámetro de 2-20 nm [56,57], su longitud oscila entre 100 nm. Las partículas son 100% de celulosa y altamente cristalinas [51].

El grado de cristalinidad, la diversidad dimensional y la morfología dependen de la fuente de materiales celulósicos, preparación y técnica experimental utilizada [33].

2.2.1.2 Nanofibras de celulosa (CNF)

El interés para la producción y aplicación de las nanofibras de celulosa (CNF) ha seguido aumentando durante los últimos años [31]. Como se puede en la *Figura 2.5*, el número de publicaciones ha ido incrementado con el paso de los años.

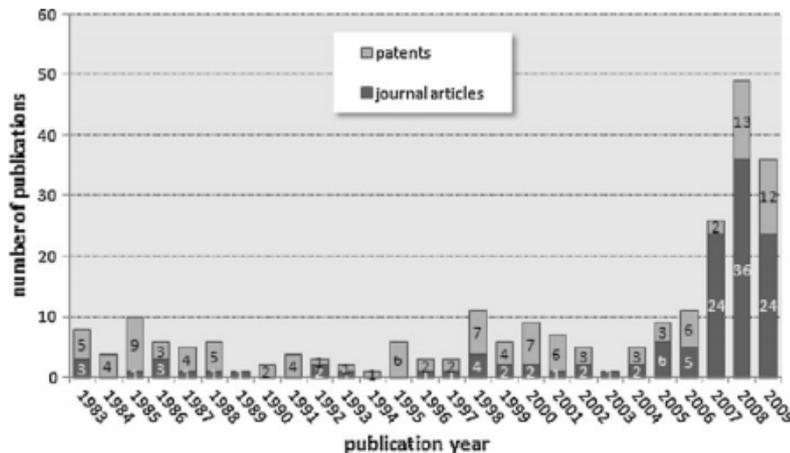


Figura 2.5 Número de publicaciones en el tiempo. [31]

El término "*nanocellulose*" o "*Microfibrillated cellulose*" fue utilizado por primera vez en 1977, para designar un material gelatinoso translúcido, resultado de pasar la pulpa de celulosa a través de un homogeneizador (llamado "*Gaulin type milk homogenizer*" en ese momento) y luego plasmarla sobre una superficie rígida. Ese descubrimiento se le atribuyó al grupo de investigadores Turbak, Snyder y Sandberg que trabajaban en Whippany, New Jersey por "*ITT Rayonier Labs*".

Aunque en los años 1950 ya se aplicaban tratamientos de ultrasonidos, hidrólisis, oxidación y también homogeneización para desintegrar estructuras de celulosa, fue el grupo de Turbak lo que dispuso del resultado de las investigaciones de modo que puede haber un interés industrial sobre el material. Las CNF se compone de un conjunto de moléculas de la cadena de celulosa estiradas con nanofibras de celulosa largas y flexibles de aproximadamente 1-100 nm de tamaño [58].

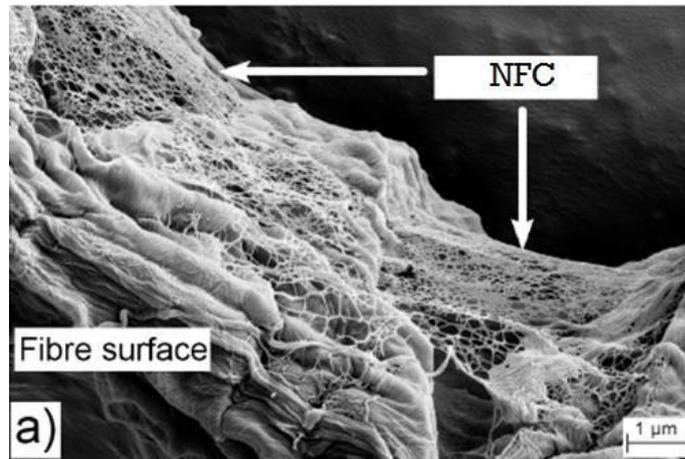


Figura 2.6 Estructura tridimensional de las CNF. [48]

En la *Figura 2.6*, podemos visualizar la estructura tridimensional que presentan las CNF, a causa de la gran capacidad para formar enlaces debido a los enlaces de hidrogeno.

Las CNF han ganado recientemente la atención debido a su carácter biodegradable, baja densidad, propiedades mecánicas elevadas, valor económico y renovabilidad. Su bajo peso, abundancia, biodegradabilidad y capacidad de renovación, combinado con alta resistencia y rigidez han hecho que las CNF se tengan en cuenta para reforzar diferentes matrices poliméricas, incluyendo la propia celulosa. Además de estas propiedades, CNF presenta la capacidad de formar redes de gran fuerza dentro de la matriz a través de enlaces de hidrógeno [59].

A pesar de que presentan dos inconvenientes importantes. El primer desafío es la exploración de las materias primas y su aplicación en la producción de nanocompuestos, y el segundo es el alto consumo de energía con respecto a la fibrilación mecánica. Sin embargo, los tratamientos previos antes del aislamiento mecánico pueden hacer que se supere este problema. Por lo tanto, los investigadores han combinado algunos pre-tratamientos mecánicos tales como la refinación [60], “cryocrushing”, pre-tratamientos biológicos como enzima [61] y pre-tratamientos químicos como alcalina [62] para reducir el tamaño de las fibras antes de la homogeneización y de esta manera poder bajar el consumo de energía.

La naturaleza hidrófila de las fibras de celulosa de tamaño nano restringe buena dispersión de estos materiales en polímeros hidrófobos y por lo tanto, conduce a disminuir las propiedades mecánicas [58]. La hidrofilia de las fibras de celulosa hace

que éstas puedan combinarse con polímeros hidrofílicos y no con las matrices hidrofóbicas.

El uso de las nanofibras de celulosa como materiales de refuerzo en principio fue restringido a matrices poliméricas solubles en agua, debido a la naturaleza polar se pueden formar puentes de hidrógeno con la superficie de la celulosa que posee una alta densidad de grupos-OH y así generar una sola fase más estable.

La naturaleza hidrófila y polar de las fibras celulósicas conduce a dos tipos de aglomeraciones, la primera de ellas es la aglomeración de CNF durante la mezcla con polímeros hidrófobos y una matriz polar y la segunda es la aglomeración irreversible de CNF durante el proceso de secado [63]. Por lo tanto, los investigadores han aplicado una variedad de modificaciones de la superficie para superar estos inconvenientes, por ejemplo, la sililación, la acetilación y la carboximetilación.

Las nanofibras de celulosa (CNF), producto de la desestructuración de las propias fibras papeleras, principalmente fibras químicas, se caracterizan por su elevada superficie específica ya que poseen diámetros del orden de nanómetros y longitudes de unos pocos micrómetros. Su constitución química, principalmente celulosa y hemicelulosas, les otorgan gran capacidad de interacción con las fibras papeleras, incluso cuando se trata de fibras lignocelulósicas [64,65].

Las CNF pueden aplicarse en masa en la fabricación de papel [64–66] para provocar un aumento sobre la resistencia a tracción del papel tanto en fibras vírgenes químicas blanqueadas como crudas y químicotermomecánicas. No obstante, dado que incrementan notablemente las dificultades de drenaje de la suspensión durante su fabricación, existe la alternativa de compatibilizar las CNF en masa y superficie, de forma que las CNF en masa desarrollen su capacidad de enlace sin provocar dificultades excesivas en el drenaje y complementar su acción en superficie. Además de estas propiedades, las CNF presenta la capacidad para formar redes de gran fuerza dentro de la matriz a través de enlaces de hidrógeno [67].

Los nanopapeles obtenidos son láminas rígidas transparentes con alta resistencia y buenas propiedades de barrera. Estas características hacen que los nanopapeles sean buenos para las aplicaciones en los dispositivos electrónicos.

Es por este motivo que gracias a las buenas características de los nanopapeles, se fabrican nanopapeles recubiertos de un polímero conductor, en este caso, la plata, con la finalidad de obtener nanocables de plata la cual una de sus aplicaciones sería la fabricación de pantallas táctiles.

2.2.1.2.1 Pre-tratamientos de las nanofibras de celulosa (CNF)

Según el grado de transformación y la materia prima, los pre-tratamientos químicos se realizan antes de la fibrilación mecánica [68]

Los pre-tratamientos de las nanofibras de celulosa, promueven el acceso de los grupos hidroxilo, aumentan la superficie interior, rompen los enlaces de hidrogeno, por lo tanto aumentan la reactividad de las fibras y alteran la cristalinidad.

Entre los pre-tratamientos tenemos la oxidación con 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) a pH básico, oxidación TEMPO a pH neutro [69], el tratamiento ácido, la hidrólisis enzimática [70], el refinado mecánico que normalmente viene combinado con uno de los tratamientos antes mencionados.

En el presente trabajo nos centraremos sobretodo en la oxidación TEMPO a pH básico y en la hidrólisis enzimática.

2.2.1.2.1.1 Oxidación TEMPO

Uno de los pre-tratamientos que facilitan el aislamiento de las nanofibras es la oxidación a pH básico, 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo (TEMPO). Este método se basa en seleccionar grupos carboxílicos (ácidos) en el C6 de la unidad de la glucosa. [48,55]. Se utiliza como catalizador adicional el bromuro de sodio (NaBr) y el hipoclorito de sodio (NaClO) como oxidante, el cual se aplica a pH 9-11 [71]El mecanismo de la oxidación TEMPO se ilustra en la *Figura 2.7* [72].

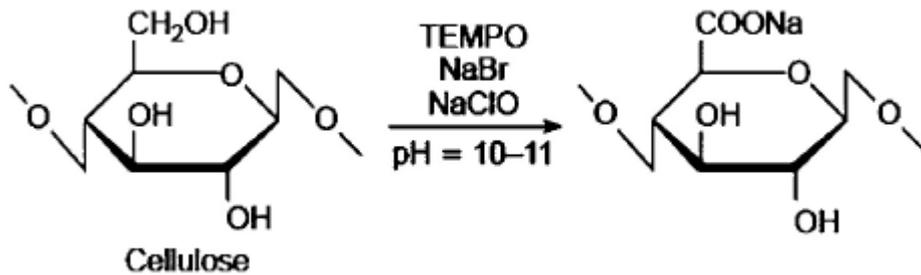


Figura 2.7 Mecanismo de oxidación TEMPO [72].

En esta reacción de oxidación, la naturaleza de los materiales resultantes depende mucho de los materiales iniciales, es decir cuando se utiliza la celulosa en condiciones duras, la oxidación sólo ocurrirá en la superficie y tendría carga negativa, en cambio si utilizamos la celulosa refinada o mercerizada podemos obtener la sal soluble en agua como producto oxidado [31].

"Un grado mayor de oxidación de aproximadamente 0,2 para cada unidad de anhidroglucosa de la celulosa era necesario para una desintegración suave de pasta de madera al sulfito, mientras que sólo pequeñas cantidades de micro-fibrillas individuales se obtuvieron en los niveles de oxidación más bajo". Este protocolo se aplicó con éxito a diferentes fuentes de celulosa. Se encontró que a pH 10 se alcanzaron condiciones óptimas, dando nanofibras de celulosa con 3-4nm de ancho y unas pocas micras en longitud [30].

Durante la investigación de las nanofibras de celulosa también se investigaron paralelamente los costes de producción que comportan [73].

Uno de los inconvenientes es el costo que comporta la metodología de oxidación por TEMPO ya que es elevado, es por ese motivo que se han investigado otras metodologías, una de ellas es el pre-tratamiento de la hidrólisis enzimática con un coste de producción menor.

2.2.1.2.1.2 Hidrolisis enzimática

Se empezaron a usar enzimas en la industria papelera a principios del año 70 gracias a sus costos energéticos bajos, por el aumento de la drenabilidad y por el incremento de la vida útil de las fibras

Los enzimas se utilizan para modificar y/o degradar el contenido de lignina y hemicelulosas, manteniendo la parte de la celulosa. Por otro lado, las enzimas ayudan en la hidrólisis restrictiva de varios elementos o hidrólisis selectiva de algún componente en especial de las fibras de celulosa.

Las fibras de celulosa contienen diferentes compuestos orgánicos y una única enzima no puede degradar la fibra. Las enzimas celulasas según sus propiedades estructurales pueden clasificarse de la siguiente manera [70]:

- Exoglucanas (Celobiohidrolasas): son celulasas de tipo A y B que atacan en gran medida la celulosa cristalina. Actúan sobre los extremos de la cadena para liberar celobiosa soluble (celobiohidrolasa) o glucosa (glucanohidrolasa) como productos principales.
- Endoglucanasas o beta-1,4-endoglucanasas: celulasas de tipo C y tipo D que necesitan algún tipo de estructura desordenada de la celulosa para atacarla. Catalizan la rotura de los enlaces internos de la cadena de la celulosa generando oligosacáridos de diversas longitudes y en consecuencia se generan nuevos extremos de cadenas.
- Beta-glucosidasas: hidrolizan la celobiosa en glucosa, con el fin de eliminar la inhibición celobiosa.

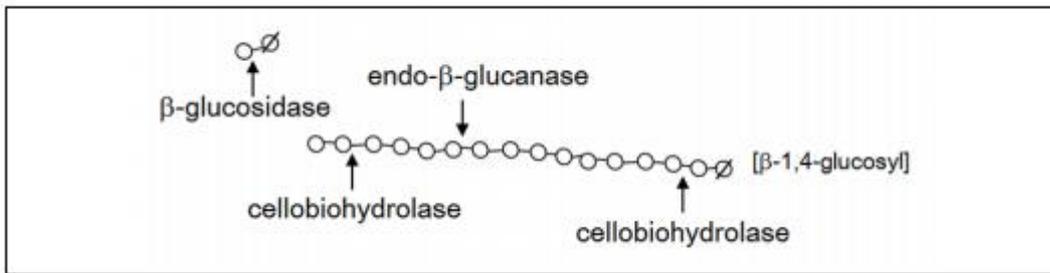


Figura 2.8 Hidrólisis de la celulosa. [87]

Se han realizado varias investigaciones sobre la producción de CNF con pre-tratamiento enzimático [61,70], todos ellos aplicaron hidrólisis enzimática combinado con el refinado y homogeneización para producir CNF partir de pulpa de madera blanda blanqueada. Ellos encontraron que el hecho de utilizar la enzima mono-componente endoglucanasa en la hidrólisis selectiva, permitió una mayor relación de aspecto y era menos agresivo en comparación con la hidrólisis ácida.

Algunas publicaciones muestran que la combinación de los tratamientos enzimáticos mediante endoglucanasas y CNF mejora la resistencia mecánica del papel [65].

2.2.1.2.2 Desestructuración de las nanofibras de celulosa (CNF)

La desfibrilación de CNF necesita tratamiento mecánico intensivo. Como enfoques mecánicos para obtener nanofibras de celulosa a partir de fibras tenemos la refinación y la homogeneización [31], la microfluidización, “*cryocrushing*” y la aplicación de ultrasonidos de alta intensidad [58].

Nos centraremos sobretodo en la homogeneización y en la aplicación de ultrasonidos de alta intensidad.

2.2.1.2.2.1 Homogeneización de alta presión

Utilizaremos la nomenclatura de HPH para referirnos a la homogeneización de alta presión, la cual consiste en pasar la suspensión de celulosa contenida en un recipiente a través de una pequeña tobera a alta presión.

La elevada velocidad, la alta presión, el impacto y las fuerzas de corte en el fluido provocan la disminución del tamaño de las fibras a escala nanométrica. La HPH se

puede considerar como un método eficaz para el refinado de las fibras celulósicas, ya que sin necesidad de disolventes orgánicos obtenemos una alta eficiencia [58]. En el año 1983, se produjo la primera aplicación de la HPH para producir CNF a partir de pulpa de madera [58]. Una de las cosas más importantes relacionadas con la HPH, es el problema de obstrucción debido a su pequeño orificio, es por ello que es necesario reducir el tamaño de las fibras antes de pasarlas por el homogeneizador, para ello se han hecho pre-tratamientos como los explicados en el apartado 2.2.1.2.1.

La molienda se realiza para mejorar la hinchazón de las fibras en el agua, y para disminuir el tamaño de la fibra. La refinación también se puede utilizar como tratamiento previo antes de la HPH, pasando la suspensión de fibras diluida a través de un hueco que se encuentra entre los discos del estator y del rotor del refinador de disco. Las superficies de estos discos están equipadas con ranuras y las barras hacen que la pulpa se exponga a tensiones cíclicas secuenciales. Este proceso mecánico aumenta el potencial de unión y causan alteraciones irreversibles en las fibras de celulosa.

La refinación y la homogeneización a 50MPa fueron aplicadas por Stelte y Sanadi [60], para fibrilar nanofibras de madera dura y pulpas blandas.

Además, el refinado puede ser considerado como un método para producir nanofibras a partir de fibras celulósicas.

2.2.1.2.2.2 Aplicación de sonidos de alta intensidad (HIUS)

Es un proceso mecánico en el que se usa la energía oscilante para aislar nanofibras de celulosa por fuerzas hidrodinámicas de ultrasonido [74]

Durante el proceso, la cavitación conduce a una potente energía mecánica oscilante y por lo tanto, las ondas de alta intensivos, que consiste de la formación, la expansión y la implosión de gas microscópica burbujas cuando las moléculas absorben energía ultrasónica [75].

Wang y Cheng [74], evaluaron los efectos de la temperatura, concentración, potencia, tamaño, tiempo y distancia desde la punta de la sonda en el grado de fibrilación de algunas fibras de celulosa utilizando HIUS. Se informó de que mejor fibrilación fue causado a temperaturas elevadas, mientras que las fibras más largas tenían fibrilación inferior. Sin embargo, la concentración y la mayor distancia de la sonda al vaso de

precipitados son ventajosas para la fibrilación. Por otra parte, llegaron a la conclusión de si combinamos la HPH y HUIS se aumenta la fibrilación y la uniformidad de las nanofibras.

Chen [76], ilustra que la cristalinidad de las nanofibras de bambú, madera y paja de trigo aumentó a más de 60% a una temperatura de 330 °C mediante el uso de ultrasonidos durante 30 minutos con una potencia de 1000 vatios a 20-25 kHz.

Todos estos métodos mecánicos implican alto consumo de energía, que puede causar una disminución tanto en el rendimiento como en la longitud de la nanofibra.

2.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPs)

La clasificación de los materiales nanométricos, es un tema en el que los autores no logran ponerse de acuerdo. Algunos, concuerdan en que un material se considera nanométrico cuando por lo menos una de sus dimensiones es inferior a 100nm. En general, estos materiales se pueden clasificar según el tipo de dimensión (1, 2 o 3 dimensiones) y su composición. En esta última, se diferencian principalmente tres tipos de materiales: los de carbono y basados en carbono, que incluyen toda la gama de partículas poliméricas, nanotubos de carbono, etc.; nanopartículas cerámicas que se obtienen a partir de materiales cerámicos (inorgánicos no metálicos) teniendo temperaturas de fusión y resistencias mecánicas bastante elevadas; y las nanopartículas metálicas las cuales a su vez se clasifican en dos clases, las de valencia cero y las que se encuentran en forma oxidada [77].

En general, las nanopartículas están definidas como partículas que se encuentran en un rango de 1-100nm, formando ramificaciones entre 20 y 15000 átomos que presentan un comportamiento que se debate entre la física clásica y la cuántica.

El gran potencial de las nanopartículas de plata (AgNPs) se ve reflejado en las múltiples aplicaciones en diversas áreas tanto de las ciencias puras y aplicadas como en la industria. Las ventajas de la utilización de nanopartículas se fundamentan en que pueden exhibir tanto propiedades macro como microscópicas, lo que le confiere características únicas.

Las nanopartículas metálicas tienen aplicaciones en catálisis, fotografía, fabricación de baterías, sistemas de almacenamiento, optoelectrónica y marcación biológica [8].

La síntesis de partículas de plata de tamaño nanométrico es un campo de trabajo bien establecido, aunque ciertamente no intencionado, desde hace siglos. Un ejemplo reconocido es la copa de bronce Lycurgus del siglo IV d.C. que posee vidrio coloreado cuya propiedad es que dispersa luz verde y transmite luz roja debido a que contiene nanopartículas metálicas de unos 70 nm que son una aleación de plata (70%) y oro (30%) [29].

Este ejemplo descrito anteriormente es uno de los puntos de partida actual para el desarrollo de nanomateriales basados en plata. Las nanopartículas (NPs) se pueden obtener mediante métodos “*bottom-up*” (de abajo hacia arriba) o “*top down*” (de arriba hacia abajo). En los denominados métodos “*bottom-up*” se construyen estructuras complejas a partir de otras más simples mediante, por ejemplo, técnicas de autoensamblado. Por otra parte, en los métodos “*top-down*” se parte de sistemas de complejidad o tamaño mayores y éstos se van reduciendo hasta alcanzar las dimensiones deseadas. Los más usados, son los métodos “*bottom-up*” por su rapidez, calidad de las nanoestructuras obtenidas y por su simpleza, entre los cuales se pueden nombrar la reducción de una sal mediante un agente reductor en fase acuosa u orgánica o bien mediante métodos electroquímicos, fotólisis o empleando procesos de metabolismo bacteriano (química verde), entre otros [77].

Actualmente las aplicaciones más utilizadas de las nanopartículas de plata son el estudio y aplicación de sus propiedades ópticas y biomédicas.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de los metales nobles se basan en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres como resultado de su interacción con la radiación electromagnética. El campo eléctrico de la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto, resultando en una longitud de onda de resonancia que confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles. En relación con esta propiedad se han desarrollado interesantes aplicaciones relacionadas principalmente con la detección de especies químicas, orgánicas o inorgánicas, o biológicas. Otras propiedades como SERS (“*Surface Enhanced Raman Scattering*”) o MEF (“*Metal Enhanced Fluorescence*”) están siendo ampliamente estudiadas [29].

Por otro lado, como ya se ha mencionado, otro campo de trabajo activo es el estudio y la aplicación de las propiedades biomédicas. La mayoría de ellas se basan en las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de plata a pesar de que también se han realizado estudios sobre sus propiedades fungicidas, de cicatrización y antivirales.

Si se manejan adecuadamente estas propiedades, las nanopartículas de plata podrían tener un enorme potencial como agentes antibacterianos. Desde el punto de vista biomédico, las nanopartículas de plata se presentan como una alternativa para el uso indiscriminado de antibióticos, a los que una gran variedad de microorganismos han desarrollado una amplia resistencia. Por tal razón, se ha incentivado la búsqueda de nuevos agentes antimicrobianos más eficaces que los antibióticos actuales, de tal forma que presenten baja citotoxicidad y que se puedan sintetizar de manera sencilla.

Uno de los desafíos en síntesis de estos materiales es la obtención de nanopartículas con forma y tamaño homogéneo. Para ello se modifican condiciones de reacción tales como adición de agentes, agentes estabilizantes, tiempo de reacción, temperatura, agitación y concentración de reactivos [7].

En general, el estudio de los parámetros que afectan a las reacciones y, en especial, la concentración del polímero estabilizante, permiten ejercer un gran control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas de plata [29].

Las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en diversas formas como esferas, barras, alambres y tubos.

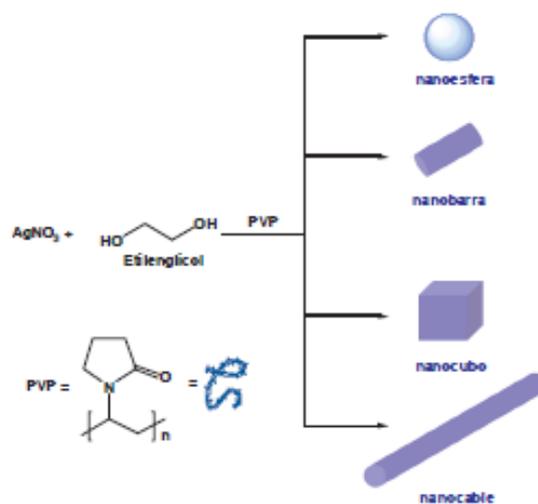


Figura 2.9 Diferentes nanoestructuras de plata sintetizadas mediante reducción de plata en etilenglicol, empleando PVP como agente estabilizante [29].

2.3.1 Síntesis de las nanopartículas de plata (AgNPs)

La síntesis de las nanopartículas de plata se puede obtener a partir de 2 métodos, mediante tratamientos físicos y mediante tratamientos químicos.

El primero se basa en reducir su tamaño a partir de material macro y el segundo se basa en el ensamble de partículas partiendo generalmente del compuesto iónico y realizando un tratamiento químico para hacer crecer el material hasta lograr el tamaño deseado.

Desde un punto de vista químico, la síntesis de nanopartículas en disolución (disolución coloidal) requiere del empleo de métodos que permitan obtener un control preciso sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas para así obtener un conjunto de partículas monodispersas que presenten una propiedad determinada. En general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes [29]:

- precursor metálico
- agente reductor
- agente estabilizante

El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones de plata consta de dos etapas: la nucleación y el crecimiento.

La nucleación requiere una alta energía de activación, a diferencia de la etapa de crecimiento, la cual requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerán de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción como el pH, concentración, temperatura, etc.

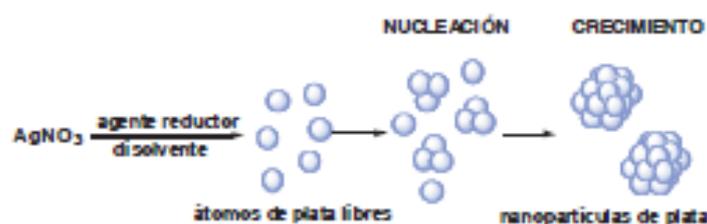


Figura 2.10 Mecanismo de formación de AgNPs a partir de la reducción química en disolución de nitrato de plata [29].

El primer trabajo acerca de la reducción química de una sal de un metal de transición en presencia de un agente estabilizante para generar un coloide (en este caso de oro) en un medio acuoso fue publicado por Faraday en el año 1857 denominado a estos coloides como “soles”. El método de Turkevich se basa en la reducción de una sal de oro (HAuCl_4) con varios agentes reductores, entre ellos el citrato de sodio, generando NPs de un tamaño aproximado de 20 nm. El método de Lee-Meisel es una variación del método de Turkevich, empleando AgNO_3 en lugar de HAuCl_4 como precursor metálico y citrato de sodio como agente reductor. El método de Creighton consiste en la reducción de AgNO_3 con el agente reductor NaBH_4 , dando lugar a nanopartículas de plata de 10nm aproximadamente polímeros o dendrímeros [29]. El empleo de agentes reductores débiles, como son los polioles, a altas temperaturas de reflujo permite obtener nanopartículas de plata de unos 40 nm de diámetro. En el caso de los monosacáridos, se ha desarrollado un método denominado “verde” por su respeto por el medioambiente. En este método se provoca la reducción química de la sal AgNO_3 mediante el empleo de β -D-glucosa como agente reductor en presencia de almidón como agente estabilizante, dando lugar a la obtención de AgNPs de 5nm aproximadamente (Figura 2.11).

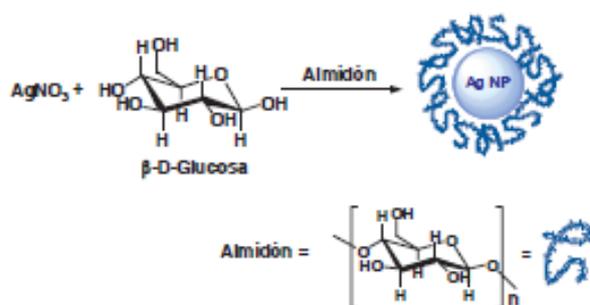


Figura 2.11 Método de síntesis de AgNPs empleando reactivos respetuosos con el medio ambiente [29].

El método Tollens se ha empleado para la deposición electrolítica de películas de plata metálica (espejo de plata). Es un proceso de reducción de aldehídos y azúcares reductores. Es un proceso de reducción del complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en disolución por la acción de aldehídos y azúcares reductores. Uno de los métodos más utilizados es el empleo de ligandos orgánicos de cadena alquílica larga con grupos funcionales como tioles, carboxilatos, fosfinas oxidadas o animales. El proceso de formación de las NPs

suele ser similar al anteriormente descrito, es decir, reducción de una sal de plata en presencia de un agente reductor. El uso de estos agentes, permite por un lado, evitar la agregación de las nanopartículas en disolventes orgánicos y por otro, ejercer un control preciso sobre su tamaño, su forma y su monodispersidad mediante la modificación de las condiciones de reacción [29].

2.3.2 Síntesis de los nano-filamentos de plata (AgNWs)

La síntesis de los nano-filamentos de plata se puede obtener a partir de la reducción del AgNO_3 mediante un poliol. Un enfoque en fase de solución ha demostrado la síntesis a gran escala de nano-filamentos de plata con diámetros aproximadamente de 30-40 nm y 50 μm de largo.

La primera etapa de este proceso implica la formación de nanopartículas de plata mediante la reducción del AgNO_3 con etilenglicol (EG). Estas nanopartículas de plata podrían servir como semillas para la nucleación heterogénea y el crecimiento de plata (AgNO_3 formadas mediante la reducción con EG) debido a su estructura cristalina.

En la presencia polivinilpirrolidona (PVP), el crecimiento de la plata podría ser dirigida en un modo altamente anisotrópico para formar nano-filamentos uniformes con relaciones de aspecto de hasta ≈ 1000 . En general se utilizan UV-espectroscopia visible, SEM, TEM y difracción de electrones para caracterizar estos nano-filamentos de plata, lo cual indica la formación de una fase de alta pureza, así como un diámetro uniforme y estructura bi-cristalina. Ambos ratios, morfología y aspecto de estas nanoestructuras de plata podrían variar a partir de nanopartículas y nanobastones a largos nano-filamentos ajustando las condiciones de reacción, incluyendo la relación de PVP a nitrato de plata, temperatura de reacción, etc.

En la *Figura 2.12*, se puede observar el mecanismo de crecimiento de AgNWs utilizando moléculas de PVP. Se pueden obtener AgNWs de:

- (a) Longitud de cadena corta
- (b) Longitud de cadena larga
- (c) Longitud mixta (cadenas largas y cortas)

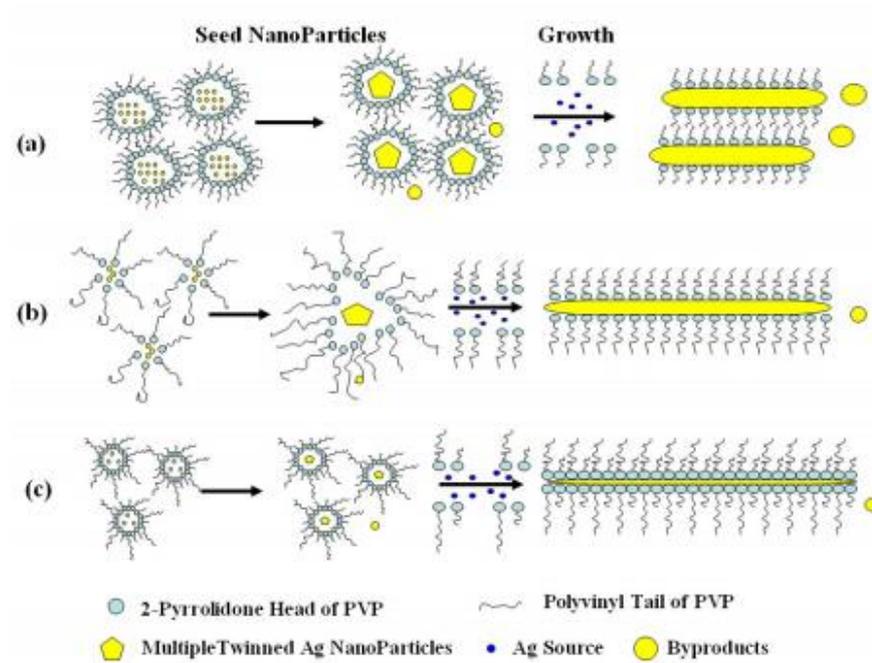


Figura 2.12 Mecanismo de crecimiento de AgNWs usando moléculas de PVP de (a) longitud de cadena corta, (b) longitud de cadena larga, y (c) longitud mixta [81].

3. MATERIALES, EQUIPOS Y MÉTODOS

En esta sección se describirán los materiales y métodos que se han utilizado para la obtención y caracterización tanto de las nanofibras de celulosa como de los nano-filamentos de plata y sus respectivos nanopapeles.

3.1 OBTENCIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA (CNF)

La materia prima que se utilizó fue pasta química blanqueada de eucalipto, la cual fue proporcionada por la empresa Torraspapel S.A (Sant Joan, España) en forma de láminas con una longitud de fibra aproximadamente de 0,775 mm y un diámetro de 16,1 μm .

Para la obtención de las nanofibras de celulosa, se aplicó un pre-tratamiento previo de estas fibras y a continuación una desestructuración de la misma.

3.1.1 Pre-tratamientos de la fibra

De entre los múltiples pre-tratamientos existentes para la obtención de las CNF, en el presente trabajo, se utilizaron los correspondientes a la oxidación TEMPO y a la hidrólisis enzimática que se explicarán a continuación.

3.1.1.1 Oxidación TEMPO

Uno de los pre-tratamientos más efectivos para la individualización de las nanofibras es la oxidación a pH básico, 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo (TEMPO).

Dicho pre-tratamiento consiste en la oxidación del alcohol primario de una molécula de celulosa hasta ácido carboxílico. Mediante esta metodología se pueden obtener distintos niveles de oxidación, nivel que viene dado a partir de una determinada cantidad de hipoclorito sódico utilizado.

Los reactivos que se utilizan para la oxidación se citan a continuación. Estos se calculan sobre una base de 1 gramo de pasta seca.

- Hipoclorito de sodio (NaClO): actúa como agente oxidante en la reacción. En el presente trabajo se utilizó NaClO de 2M de concentración, suministrado por Scharlab S.L. (Barcelona, España). La cantidad de NaClO que se añade varía dependiendo del grado de oxidación al que se desee llegar.
- TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo): actúa como catalizador de la reacción. Suministrado por Sigma Aldrich Química S.A. (Madrid, España)

- Bromuro sódico (NaBr): Se utiliza como catalizador adicional. Suministrado por Scharlab S.L. (Barcelona, España)
- Hidróxido de sodio (NaOH): su función es la de mantener la suspensión a pH 10

Para la realización de este proceso, se determina la concentración de la pasta que se quiere oxidar y los mmols de NaClO por gramo de celulosa.

A modo de ejemplo, si queremos oxidar 15 gramos a 10 mmoles de NaClO por gramo de celulosa se seguirán los siguientes cálculos:

$$15 \text{ g} \frac{0,016 \text{ g TEMPO}}{1 \text{ g sec}} = 0,24 \text{ g TEMPO}$$

$$15 \text{ g} \frac{0,1 \text{ g NaBr}}{1 \text{ g sec}} = 1,5 \text{ g NaBr}$$

$$15 \text{ g} \frac{10 \text{ mmol NaClO}}{1 \text{ g}} \frac{74,44 \text{ gNaClO}}{1000 \text{ mmoles NaClO}} \frac{100 \text{ ml dó}}{15 \text{ gNaClO}} = 74,44 \text{ ml dó NaClO}$$

Una vez calculada la cantidad de cada reactivo, se calcula la cantidad de pasta húmeda para obtener los gramos secos que se desea oxidar.

A modo de ejemplo, si se quiere oxidar 15 gramos secos y la pasta presenta una sequedad de 11,25% se realizarán los siguientes cálculos:

$$15 \text{ g} \frac{100 \text{ g mojados}}{11,25 \text{ g secos}} = 133,34 \text{ g mojados de pasta}$$

A continuación, en un vaso de precipitados con la capacidad adecuada se prepara la pasta para obtenerla a una concentración del 1,5% con la cantidad de agua necesaria, es decir, si se quiere oxidar 15 gramos secos, se tendrá un volumen de 1500 mL, por lo tanto se cogerá un vaso de precipitados de 2 litros. Dentro del vaso se añade el agua necesaria para tener la pasta al 1,5% de concentración. Se añaden los reactivos TEMPO y el NaBr, se agitan hasta una disolución completa en agua. Finalmente, se añade la pasta con la solución y se agitan hasta una homogeneización completa. Normalmente, una agitación mecánica suave es suficiente. Se lleva el medio de la reacción a pH 10 con NaOH de 0,5M de concentración. Seguidamente, se añade gota a gota el NaClO por tal de mantener el pH a 10. Una vez se ha añadido todo el NaClO, se mantiene la solución a pH 10 gracias al NaOH 0,5M hasta pH constante. La agitación se para y

finalmente, la disolución se filtra y se lava 5 veces con agua destilada para eliminar el NaOH retenido.

3.1.1.2 Hidrólisis enzimática

Para llevar a cabo la hidrólisis enzimática se utilizó un preparado enzimático Novozym 476 la cual fue proporcionada por la empresa Novozymes (Bagsvaerd, Dinamarca). Este producto comercial, contiene un 2% de 1,4- β -endoglucanasa que hidroliza los enlaces 1,4- β -D-glucosídicos de la celulosa y otras β -D-glucanos, con una actividad declarada de 4500 CNU-CA/g.

La reacción se llevó a cabo dentro de un reactor a presión atmosférica (*Figura 3.1*), manteniendo una buena agitación y controlando la temperatura.

Se preparó una suspensión de las fibras refinadas al 5% de fibra seca a pH 5 mediante la adición de una solución tampón de ácido acético-acetato 1M. Seguidamente, se añadió la enzima a la suspensión y se llevó a 50°C mediante agitación constante a 1200 rpm dentro del reactor antes mencionado.

Una vez la suspensión llegó a la temperatura deseada, en este caso a 50°C, se añadió la cantidad necesaria para obtener la concentración de enzima deseada, manteniendo la temperatura, pH y agitación constante durante un tiempo determinado.



Figura 3.1 Reactor de presión atmosférica.

3.1.2 Desestructuración de la fibra

Una vez se llevó a cabo los pre-tratamientos de la fibra, se pasó a la desestructuración de la misma. Para ello, se ha utilizado la homogeneización.

La desestructuración mecánica de las fibras pre-tratadas se realizó mediante un homogeneizador de alta presión Panda Plus (Gea Gea Niro Soavi, S.A. (Parma, Italia) (Figura 3.2). Este instrumento funciona hasta 2000 bares.



Figura 3.2 Homogeneizador de alta presión.

La obtención de unas CNF con buena eficiencia energética depende directamente del estado de oxidación de las fibras, ya que debido a eso, se necesitan un mayor o menor número de pasadas a través de este. La solución pasa a través de un diámetro reducido situado en un anillo de compresión a alta presión, este hecho produce una fibrilación de las fibras oxidadas y aumenta la formación de enlaces de hidrogeno. Cuando esto ocurre, la capacidad de absorción de agua de las fibras aumenta, así como su superficie específica. La solución se aplicó sobre una suspensión acuosa con una consistencia del 1%. Las fibras pre-tratadas tienen una forma similar a un gel después de pocas pasadas a 600 bares. La desestructuración de las fibras enzimáticas pre-tratadas se realiza de la misma forma, solo teniendo en cuenta que las fibras obtenidas a partir de la hidrólisis enzimática se realizan con otras condiciones. Finalmente, el gel obtenido se guardó en una bolsa y se mantuvo a una temperatura de 4°C.

3.1.3 Caracterización de las nanofibras de celulosa (CNF)

3.1.3.1 Consistencia

Una vez obtenidas las CNF, el siguiente paso es la determinación de la consistencia, la cual sigue la norma UNE-57-020.

Para el cálculo de la consistencia de una muestra es necesario conocer el peso húmedo (peso inicial) de la misma. Una cierta cantidad de fibras húmedas se introdujeron en la estufa a 105°C aproximadamente hasta la pérdida de toda la humedad, en otras palabras, hasta peso constante. La muestra se retiró de la estufa y se dejó en el desecador hasta temperatura ambiente. Por último, se ponderó la muestra.

3.1.3.2 Determinación de la concentración de grupos carboxílicos siguiendo el método Conductimetría

Se determinó la concentración de los grupos carboxílicos mediante una valoración conductimétrica. Teniendo en cuenta la concentración de la suspensión de las CNF, se pesó una determinada cantidad de gramos secos y se disolvieron en 15 mL de una solución HCl 0,01M de concentración, para ajustar la muestra a pH 3-2,5; el proceso se realizó bajo agitación magnética durante 10 minutos mientras, al mismo tiempo se burbujeó con N₂ para evitar la oxidación de las fibras debido al oxígeno del aire. Durante el transcurso de los 10 minutos, se intercambiaron los cationes Na⁺, unidos al grupo COO⁻, por iones H⁺. El siguiente paso, fue realizar la valoración, para ello, se utilizó un conductímetro previamente calibrado, Basic 30 (Crison, Alella, España). Una vez el valor de la conductividad se estabilizó, se añadió 0,1 mL de una solución NaOH 0,01M a la suspensión, se esperó que el conductímetro tuviese una lectura y se anotó el valor en mS/cm. Se repitió el mismo procedimiento hasta llegar a pH 8. Una vez valorado el HCl sobrante, la conductividad aumentó, debido a la presencia en exceso de los iones Na⁺ y por la presencia de grupos OH⁻, el pH también lo hizo. Con los valores obtenidos, se representó gráficamente la curva de valoración y de esta manera se obtuvo, el volumen de NaOH equivalente, el volumen de HCl en exceso y el volumen correspondiente al contenido de carboxilos (V₁ y V₂). El contenido de carboxilos (CC) se determina de acuerdo con la *Ecuación 1*:

$$CC\left(\frac{\text{mmols COOH}}{\text{g CNF}}\right) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{NaOH}}}{W} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde

- C_{NaOH} es la concentración de NaOH (M)
- W es el peso de muestra seca (g)

3.1.3.3 Determinación de la demanda catiónica (DC)

La cantidad de polímero catiónico necesario para neutralizar la superficie de las fibras recibe el nombre de demanda catiónica. El reactivo utilizado normalmente es el cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC), el cual es un polímero catiónico orgánico soluble en agua, que es empleado ya sea como coagulante o más aún como coadyuvante de la floculación en el tratamiento del agua potable. Es de carga positiva, por lo tanto, su función es la de adsorber las cargas negativas presentes en la superficie de las CNF.

Para llevar a cabo este proceso, se utilizó un analizador de cargas eléctricas Mütek PCD 04 BTF, S.L. (Londres, Reino Unido), que permite detectar la carga de la partícula (q).

En primer lugar, se diluyó y se dispersó 0,04 g secos de CNF en 1L de agua destilada, bajo agitación mecánica, durante 10 minutos a 3000 rpm. Posteriormente, se cogieron 10 mL de la disolución a los cuales se le añadió 25 mL de poliDADMAC (V_2) de concentración conocida (C_2). Todo el procedimiento se realizó bajo agitación magnética durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, se centrifugó la solución durante 90 minutos a 4000 rpm con una centrífuga 6K15 Sigma Laborzentrifugen (Osterode, Alemania). Se tomó una alícuota del sobrenadante y se valoró el exceso de poliDADMAC con el polímero aniónico PES-Na de concentración C_1 igual a C_2 . El polímero aniónico se añadió con la finalidad de determinar el poliDADMAC que no haya sido absorbido en las CNF. La valoración se realizó en el analizador, la cual finalizó cuando el voltaje fue cero.

$$Eq_{adsorbidos} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_2 \cdot V_{total}}{V_{muestra}}$$

Ecuación 2

$$DC = \frac{Eq_{adsorbidos} \cdot 1000000}{\text{peso seco}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde V_1 corresponde al volumen consumido de PES-Na.

Una vez obtuvimos el valor de la DC y de la CC, pudimos determinar el valor de la superficie específica y del diámetro de las CNF. Valores que serán discutidos en el apartado de resultados y discusiones.

3.1.3.4 Rendimiento

Se centrifugó una suspensión al 0,2% de CNF a 4500 rpm durante 20 min, aislando la fracción de nanofibrillas de las fibras no fibriladas y parcialmente fibriladas que corresponden al sedimento (precipitado). El sedimento que precipita se puso en la estufa a 90°C hasta peso constante. Finalmente, mediante la Ecuación 4 se calculó el rendimiento en %.

$$\text{Rendimiento}(\%) = \left(1 - \frac{\text{peso sed seco}}{\text{peso sed humedo} \cdot \%Sm}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde $\%Sm$ es el tanto por ciento de los sólidos de la muestra de gel de CNF diluido.

3.1.3.5 Transmitancia

Se determinó el valor de la transmitancia mediante el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu. Se midió el valor de la transmitancia en un rango de longitudes de onda entre 400 y 800 nm de una suspensión al 0,1% de CNF, mediante cubetas de cuarzo. Como referencia se utilizó el agua destilada.

3.1.3.6 Determinación de la superficie específica de las CNF (σ_{CNF}) y su diámetro (θ_{CNF})

Se puede determinar la concentración de grupos carboxílicos cuando se añade el polímero catiónico siguiendo 2 mecanismos: por una unión por interacción iónica (apartado 3.1.3.2) y por una adhesión superficial.

Para el cálculo teórico, se realizan dos suposiciones:

- La adhesión superficial deviene en forma de monocapa y es directamente proporcional a la σ_{CNF}
- CNF son los un cilindro perfecto

Al considerar que las CNF son un cilindro perfecto, sabemos que su volumen y superficie equivalen a la *Ecuación 5* y *Ecuación 6* respectivamente.

$$V_{CNF} = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot l \quad \text{Ecuación 5}$$

$$S_{CNF} = \pi \cdot d \cdot l \quad \text{Ecuación 6}$$

La resta de la CC y de la DC nos proporciona la cantidad de polímero catiónico adherido superficialmente (P_{Ads}^+) en $\left(\frac{\mu eq \cdot g}{g}\right)$

Seguidamente, considerando la molécula de Poli-DADMAC como un cilindro, podemos obtener su superficie específica ($S_{poli-DADMAC}$) en $nm^2/eq \cdot g$ gracias a la *Ecuación 7*.

$$S_{poli-DADMAC} = \pi \cdot d \cdot l = \left(nm^2/monómero\right) \rightarrow \left(nm^2/mol\right) \rightarrow \left(nm^2/eq \cdot g\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Finalmente, se calcula el valor teórico de la superficie específica mediante la *Ecuación 8*.

$$\sigma_{CNF} = P_{Ads}^+ \cdot S_{poli-DADMAC} = \left(m^2/g\right) \quad \text{Ecuación 8}$$

Una vez tenemos el valor de la superficie específica, podemos calcular el diámetro. Estos valores son cálculos teóricos y no experimentales.

3.2 OBTENCIÓN DE LOS NANO-FILAMENTOS DE PLATA (AgNWs)

En este apartado se mencionarán los reactivos que se utilizaron para la síntesis de los nano-filamentos de plata y a continuación, también se mencionarán los reactivos usados por cada método que se empleó.

- Polivinilpirrolidona (PVP): o polividona o povidona. En todos los métodos que se explicarán más adelante se utiliza el PVP como agente estabilizante. Permite ejercer un control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas de plata. (ya sean nanoesferas, nanocubos, nanobarras o nano-filamentos).
- Nitrato de plata (AgNO_3): es la fuente de dónde se obtiene la plata. Actúa como agente oxidante, el compuesto se reduce de Ag^+ a Ag^0 .
- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): o alcohol etílico. Los nano-filamentos de plata se disuelven en etanol para una mayor dispersión.
- Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$): o glicol. Actúa como agente reductor y disolvente.
- Cloruro de sodio (NaCl): presenta una concentración del 99%.
- Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$): o glicerina. En el método en el que se usa, actúa como agente reductor.
- Acetona (CH_3COCH_3): o 2-propanona, presenta una concentración del 99,5%. Disolvente que ayuda a una mejor dispersión de los nano-filamentos de plata.
- Cloruro de cobre (II) (CuCl_2) y Cloruro de cobre (I) (CuCl): se utilizan con la finalidad de reducir la cantidad de Ag^+ libre y de expulsar el oxígeno formado en la superficie de los nano-filamentos de plata.
- Cloruro de hierro (III) (FeCl_3): se usa el hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que es de color amarillo o amarillo anaranjado.

Todos los reactivos mencionados anteriormente, se han utilizado en casi todos los métodos que se explicarán a continuación, en concreto son 5 métodos diferentes. Todos ellos, han sido distribuidos por Scharlab S.L (Barcelona, España) excepto el PVP que es proporcionado por Sigma-Aldrich Química S.A (Madrid, España) y el FeCl_3 proporcionado por Acros Organics (New Jersey, USA).

Para un mejor entendimiento se realizará a continuación un cuadro con los métodos y sus respectivos reactivos utilizados. (*Tabla 3.1*)

Tabla 3.1 Resumen de los métodos y sus respectivos reactivos.

Reactivos	Método I	Método II	Método III	Método IV	Método V
PVP	✓	✓	✓	✓	✓
AgNO ₃	✓	✓	✓	✓	✓
CH ₃ CH ₂ OH	✓	✓	✓	✓	✓
C ₂ H ₆ O ₂		✓	✓	✓	✓
NaCl	✓	✓	✓		
C ₃ H ₈ O ₃	✓				
CH ₃ COCH ₃		✓			
CuCl			✓		
CuCl ₂				✓	
FeCl ₃ ·6H ₂ O					✓

A continuación se explicará la síntesis de los nano-filamentos de plata.

3.2.1 Síntesis de los nano-filamentos de plata (AgNWs)

En este apartado se explicarán todos los métodos que se utilizaron para la síntesis de los nano-filamentos de plata. Todos ellos están basados en el proceso de reducción de poliol utilizando diferentes metodologías y reactivos.

3.2.1.1 Método 1

Para empezar, se explica el método 1, el cual se basa en el proceso de reducción de poliol asistida por microondas. Se han seguido los pasos explicados en el artículo [78]

Los materiales que se utilizaron son los mencionados en la *Tabla 3.1*.

Se calentaron 190mL de glicerol mediante el uso de microondas durante 3,5 minutos, seguidamente, se añadieron 5,86 gramos de PVP a la solución bajo agitación magnética.

Para completar el “crecimiento” de PVP, se calentó por 1 minuto más en el microondas. Esta solución se enfrió a 55°C y le llamamos solución 1.

A continuación, se pesaron 0,0059 gramos de NaCl y se disolvieron en 0,5mL de agua destilada y 10mL de glicerol. A esta disolución le llamamos solución 2. Finalmente, se

añadió la solución 2 a la solución 1 junto con 1,58 gramos de AgNO_3 y le llamamos solución 3.

La solución 3 se mezcló bajo agitación continua hasta su homogeneización. Finalmente, se calentó en el microondas durante 2,5 minutos más aproximadamente. Cuando se produjo la reacción, el coloide sintetizado de nano-filamento de plata, se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos. Se lavó y se dispersó en etanol.

3.2.1.2 Método 2

Los nano-filamentos de plata fueron sintetizados basándose en el método de Coskun, Aksoy [79]. Este artículo se basa en un amplio estudio paramétrico detallando la determinación de la relación entre la morfología final de los productos y la temperatura, velocidad de inyección, la relación molar de PVP, nitrato de plata, la cantidad de cloruro de sodio y la velocidad de agitación. Se utilizaron los reactivos mencionados en la *Tabla 3.1*.

Por un lado, 450 gramos de PVP se enrasaron a 50mL de etilenglicol de los cuales, 10mL se introdujeron en un vaso de precipitados y se etiquetó como solución 1. Se pesaron 0,01 gramos de NaCl, se añadieron a la solución 1 y se calentó a 170°C.

Por otro lado, en el artículo se prepararon los gramos de nitrato de plata, 0,12M AgNO_3 en 5mL de etilenglicol, en nuestro caso, se preparó y diluyó a 20mL ya que era el Erlenmeyer más pequeño que teníamos. El contenido del Erlenmeyer con el nitrato de plata se introdujo gota a gota a la solución 1 con un cabal de 5mL/L, se realizó con la ayuda de una bomba peristáltica.

Se agitó a 1000 rpm durante todo el proceso, cuando se obtuvo el nano-filamento, se calentó a 170°C durante 30 minutos.

Pasados estos 30 minutos se dejó a temperatura ambiente. Se separó el PVP de los nano-filamentos, diluyéndola con acetona (1:5). Se centrifugó 3 veces a 4000 rpm durante 10 minutos. Se dispersó con etanol para una mayor caracterización y uso. Finalmente, se dejó en reposo durante unos días.

3.2.1.3 Método 3 y método 4

La presencia de varios iones ha demostrado que tienen un fuerte impacto en la forma y tamaño de las nano-estructuras de plata producidos a través de la reducción de poliol de AgNO_3 . Estos métodos se basan en una reacción simple y rápida (1h aproximadamente) para sintetizar los nano-filamentos de plata [80] y para ello se emplearon los materiales mencionados en la *Tabla 3.1*. Se utilizó el etilenglicol como disolvente y como agente reductor. Además de la utilización de PVP como estabilizador, se añadió también CuCl (método 3) o CuCl_2 (método 4) a la reacción con la finalidad de reducir la cantidad de Ag^+ libre y de expulsar el oxígeno adsorbido en la superficie durante la formación de los nano-filamentos de plata.

Se añadieron 5 ml de etilenglicol (EG) en un balón de vidrio y se sumergieron en un baño de aceite, se agitó con la ayuda de un agitador magnético a una temperatura aproximada de $151,5^\circ\text{C}$ por una hora a 260 rpm.

Paralelamente a este calentamiento, se prepararon las soluciones de los reactivos. Una hora después, una solución de Cu-aditivo se inyectó dentro del balón que contenía EG; el volumen y la concentración del aditivo se diseñaron en la discusión del artículo. En caso de que se añadiera NaCl , se inyectó directamente en el balón con los 5 ml de EG antes del calentamiento.

Se calentó, la solución por 15 minutos más, a continuación, se prepararon 1,5 ml de una solución 0,147M de PVP en EG y 1,5 ml de una solución 0.094M de AgNO_3 en EG y seguidamente se inyectaron en el balón con EG.

Todo el proceso se realizó a $151,5^\circ\text{C}$ aproximadamente bajo agitación magnética durante toda la reacción. Durante la síntesis de los nano-filamentos de plata se vieron diferentes cambios de color con el paso de los minutos tal y como lo describe la *Tabla 3.2* a continuación.

Tabla 3.2 Cambio de color durante la síntesis de los AgNWs en el tiempo.

Tiempo transcurrido (min)	Cambio de color
1	Transparente → amarillo
3	Rojo → naranja
5	Verde
30	Verde → marrón rojizo
90	Gris opaco

Tal y como indica la *Tabla 3.2*, después de 1,5h, se obtuvo una solución de color gris opaco, el cual hace referencia a la formación de los nano-filamentos de plata. Finalmente, tras la formación de los nano-filamentos de plata, la reacción se enfrió en un baño de agua a temperatura ambiente.

Los AgNWs, se centrifugaron y lavaron con acetona una vez y 3 veces con agua. Se dispersaron en agua hasta su caracterización.

El método 3 y 4, se llevaron a cabo de la misma forma, con la única diferencia de que se utilizó CuCl y CuCl₂ respectivamente para reducir la Ag⁺ libre y eliminar el oxígeno presente en la superficie de los AgNWs.

3.2.1.4 Método 5

AgNWs se sintetizaron mediante la reducción de nitrato de plata en presencia de PVP en EG. Se sigue la metodología del artículo [81]. PVP se disolvió con 22mL de etilenglicol. Posteriormente, 2,5mL de solución de FeCl₃ (600μM en EG) y una solución de AgNO₃ (0,180gramos en 3mL de EG) se añadieron rápidamente (en menos de 1 minuto) en la solución de PVP. En el artículo, la reacción se realizó a una cierta temperatura para diferentes duraciones de tiempo, pero en nuestro caso, la reacción se realizó a 120°C aproximadamente por 6 horas bajo agitación magnética. Pasadas las 6 horas, se obtuvo una solución de color gris opaco, seguidamente, se enfrió a temperatura ambiente. La solución se lavó, se centrifugó 3 veces a 9500 rpm durante 15 min y se dispersaron en etanol para su posterior caracterización.

3.3 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOPAPELES CNF/AgNWs

El primer paso para la formación de los nanopapeles es realizar la consistencia tanto de los nano-filamentos de plata como de las CNF. Una vez tenemos la consistencia podemos pasar a la formación de los nanopapeles con el gramaje deseado.

En este trabajo se probaron 2 maneras de formación de nanopapeles, mediante el proceso de “Casting”, incorporando los AgNWs “layer by layer” y por filtración al vacío, incorporando los AgNWs por mezcla.

Por un lado, método “Casting”, consiste en la evaporación natural del agua en el caso de las CNF y de la evaporación del etanol en el caso de los AgNWs. Se realizó el mismo procedimiento independientemente de la fuente de las fibras (eucalipto o enzimáticas).

Para llevar a cabo este método, se utilizaron capsulas de Petri de aproximadamente 9 cm de diámetro. En primer lugar, se calculó la cantidad de CNF necesarias para el gramaje deseado. Una vez supimos la cantidad que necesitábamos, la pesamos y la introdujimos en un vaso de precipitados de 100mL. Se vertió 50mL de agua destilada aproximadamente dentro del vaso. A continuación, se utilizó el Ultraturax T25 IKA (Staufen, Alemania) por tal de hacer un líquido homogéneo. A medida que se mezclaba el agua con las CNF, se observaba la aparición de burbujas de aire, las cuales fueron eliminadas gracias al sonicador procesador de ultrasonidos suministrado por QSonica (Newtown, USA) (*Figura 3.3*), la cual mediante la energía del sonido, se agitaron las partículas de CNF. Al ser un periodo de tiempo largo, se evitó el sobrecalentamiento poniendo el vaso de precipitados con las CNF y agua destilada dentro de un recipiente con hielo y así se obtuvo una mejor dispersión de las fibras.



Figura 3.3 *Sonicador procesador de ultrasonidos.*

La solución de las CNF con agua destilada, se dispersan a una amplitud y tiempo determinado. Estos parámetros se modificaron manualmente a través de la pantalla del sonicador, tal y como se muestra en la *Figura 3.4*.

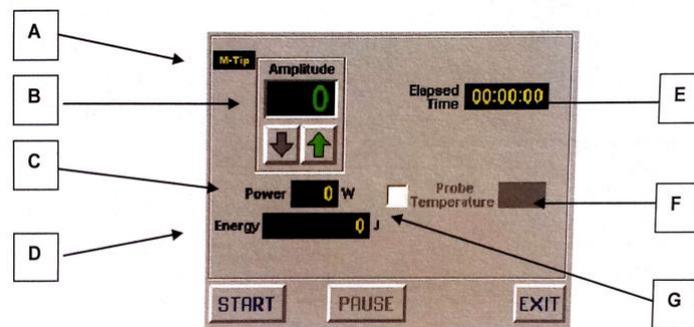


Figura 3.4 Pantalla del sonicador dónde se muestran sus parámetros.

Una vez, se observó que las burbujas de aire desaparecieron, se pasó a la formación del nanopapel vertiendo el contenido del vaso de precipitados en la capsula de Petri, dejándola en la estufa a 50°C por 24 horas (*Figura 3.5*).



Figura 3.5 Estufa a 50°C.

Paralelamente, a partir de la consistencia, se calculó la cantidad de AgNWs necesarios para el gramaje deseado. Pasadas las 24 horas, se observó una fina capa de CNF, fue en ese momento cuando se tuvo que verter el volumen necesario de los AgNWs para la formación de los nanopapeles de CNF/AgNWs.

Se siguió el mismo procedimiento antes explicado, se introdujo la capsula de Petri en la estufa a 50°C hasta la obtención del filme. Cuando la muestra estaba seca, pudimos quitar el nanopapel de la placa de Petri. Este último paso es el más difícil, ya que tuvimos que tener mucho cuidado de no romper la muestra cuando se separó de la placa de Petri.

Por otro lado, se utilizó el método de filtración al vacío para la incorporación de los nano-filamentos de plata por mezcla. Se calculó igual que antes, la cantidad de CNF y AgNWs necesarios para el gramaje deseado pero en este caso, se tuvo en cuenta el diámetro del buchner. Una vez supimos la cantidad que necesitábamos, pesamos e introdujimos en un vaso de precipitados de 100mL las CNF junto con los AgNWs. A continuación, se utilizó el Ultraturrax T25 IKA (Staufen, Alemania) por tal de hacer un líquido homogéneo. A medida que se mezclaban los nano-filamentos de plata con las CNF, se observó la aparición de burbujas de aire, las cuales fueron eliminadas gracias al sonicador procesador de ultrasonidos tal y como se ha explicado anteriormente. Para una mayor dispersión, el vaso de precipitados se introdujo dentro de un recipiente con hielo y de esta manera, se evitó el sobrecalentamiento ya que el sonicador se utilizó por 10 minutos aproximadamente. Una vez, se observó que las burbujas de aire desaparecieron, se pasó a la formación del nanopapel. Se realizó el montaje para la filtración tal y como se puede observar en la *Figura 3.6*, se abrió la bomba del vacío y a continuación se vertió el contenido del vaso de precipitados en el buchner junto con un filtro adecuado (nitrocelulosa). Una vez se ha hecho la filtración, se apagó la bomba del vacío y se pasó a separar la muestra del buchner. Se tuvo que tener cuidado de no romperla. Finalmente, se secó a temperatura ambiente.

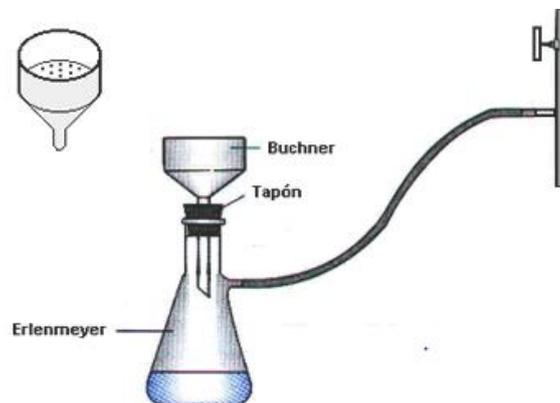


Figura 3.6 Montaje de la filtración al vacío.

Una vez tenemos los nanopapeles de CNF/AgNWs, las propiedades mecánicas para caracterizar los filmes obtenidos serán, principalmente, propiedades mecánicas a tracción y propiedades conductoras. Además, también se miró la transmitancia y espesor. Las morfologías de los AgNWs se caracterizaron mediante la microscopía electrónica de rastreo (“*Scanning electron microscopy*”, SEM) y mediante la espectroscopia de rayos X por separación de energías (EDX).

3.3.1 Propiedades mecánicas

Una vez obtenidos los nanopapeles de CNF/AgNWs, se cortaron 5 muestras de 2,5 cm de largarúa y 0,5 cm de anchura para la realización del ensayo a tracción de las propiedades mecánicas. Antes de ensayar las diferentes muestras, estas se climatizaron dentro de una cámara climática modelo CM 0/180 Dycometalm (Viladecans, España) (*Figura 3.7*), a una temperatura de 23°C y una humedad de 50% aproximadamente por 48 horas. Los ensayos se realizaron mediante un dinamómetro fabricado por la empresa Hounsfield Metrotec, S.L.(Lezo, España) (*Figura 3.8*)



Figura 3.7 Cámara climática.



Figura 3.8 Dinamómetro.

Se estudiaron propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción (F_{max}) en N, el módulo de Young (M_{Young}) en MPa e índice de tracción. Tanto la resistencia a tracción como el módulo de Young nos lo proporciona el software instalado en el ordenador.

El índice a tracción hace referencia a la resistencia a la tracción del nanopapel en relación a la cantidad de material que está siendo cargado. Para calcular el índice de tracción en primer lugar se tiene que calcular la carga de ruptura (CR).

$$CR\left(\frac{kN}{m}\right) = \frac{Fmax}{A} \quad \text{Ecuación 9}$$

Dónde:

- A, es el ancho de la muestra en mm

Una vez tenemos la carga de ruptura, podemos calcular el índice a tracción (TI) dividiendo la carga de ruptura expresada en N/m entre el gramaje (G) expresado en g/m².

$$TI = 1000 \cdot \frac{CR}{G} \quad \text{Ecuación 10}$$

De tal manera, obtenemos el índice a tracción en $\frac{N \cdot m}{g}$ y por lo tanto, la fuerza necesaria para romper nuestro material independientemente de la muestra.

Finalmente, una vez obtuvimos el índice a tracción se calculó la longitud de ruptura mediante la *Ecuación 11*.

$$L_R(m) = TI \cdot 102 \quad \text{Ecuación 11}$$

3.3.2 Espesor

La determinación del espesor del papel se basa en la ISO 534-2011. El instrumento que se utilizó para la determinación de la misma se muestra en la *Figura 3.9*. En primer lugar, el instrumento se puso a cero y se introdujo el papel deseado entre la carga y la superficie. Se anotó el valor del espesor en mm. Se debe de tener en cuenta y asegurarnos que el instrumento esté sobre una superficie rígida y así evitar vibraciones que podrían influir a la hora de realizar las lecturas.



Figura 3.9 Micrómetro

3.3.3 Transmitancia

Como se ha mencionado anteriormente, el equipo que se utilizó para la lectura de la transmitancia fue un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Shimadzu (Kyoto, Japón). La transmitancia es un método espectrofotométrico que se utiliza para determinar la eficiencia de las CNF/AgNWs y para determinar la transparencia de los nanopapeles obtenidos. Este método consistió en la medición de la transmitancia óptica, es decir se midió la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de una muestra. Para medirlo, se utilizó una onda de 800nm.

Su expresión matemática es:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

- I es la intensidad de luz de viene de la muestra
- I_0 es la intensidad del rayo incidente



Figura 3.10 Espectrofotómetro de doble haz UV-VIS.

3.3.4 Conductividad

En cuanto a las propiedades conductoras, se determinó la conductividad eléctrica de los nanopapeles obtenidos en base a la medición de la resistencia (R) sobre la longitud de las muestras usando un multímetro digital Agilent 34461A, *Figura 3.11*.

Se sigue la metodología del artículo [82], todos los nanopapeles de CNF/AgNws se cortaron en tiras de 2,5 cm de largo y 0,5cm de ancho aproximadamente. Se realizó el procedimiento por duplicado, utilizando pintura de plata y sin pintura de plata. Se aplicó la pintura de Ag distribuido por Holland Shielding Systems B.V (Dordrecht, Holanda) a temperatura ambiente en los lados de cada tira cortada de todas las muestras para asegurar un buen contacto eléctrico con las sondas de clip. Se hizo lectura de la resistencia 16 h después de la aplicación de la pintura de plata. La conductividad se calcula por la siguiente *Ecuación 13*:

$$\text{Conductividad} = \frac{L}{R \cdot W \cdot D} \quad \text{Ecuación 13}$$

Dónde:

- L es la longitud de la muestra
- W es la anchura de la muestra
- D es el espesor de la muestra



Figura 3.11 Multímetro digital y pintura de plata.

3.3.5 SEM y EDX

La morfología de los nanopapeles de CNF/AgNWs también se caracterizaron mediante la microscopía electrónica de rastreo (“*Scanning electron microscopy*”, SEM) y mediante la espectroscopia de rayos X por separación de energías (EDX).

El SEM, consiste en reseguir la superficie de la muestra con un haz de electrones enfocado. Proporciona unas imágenes de la muestra de alta resolución y elevada profundidad de campo. Es una de las herramientas más utilizadas para proporcionar imágenes con mucho detalle cuando el microscopio óptico no llega a dar la resolución que se necesita. También se pueden identificar casi todos los elementos de la tabla periódica gracias a que está asociado a un detector de rayos X por separación de energías (“*Energy dispersive x-ray spectoscopy*”, EDX).

EDX, es capaz de proporcionar el análisis elemental de pequeñas áreas de nanómetros de diámetro. El impacto del haz de electrones sobre la muestra produce rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

Tal y como se ha dicho anteriormente, EDX, determina la composición elemental en un punto determinado o si preferimos, se puede saber la distribución del elemento en una área determinada. Ambas técnicas fueran realizadas en la unidad de microscopía ubicada en el Parque Científico y Tecnológico de la Universidad de Girona.

3.4 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

Para la determinación de las propiedades bacterianas, en primer lugar, se cultivó la bacteria “*Bacillus subtilis*” (BS). Para ello se preparó el medio con extracto de carne (3g), triptona (5g), NaCl (5g) y agar (12g) en 1000 ml de agua. Después de la esterilización de todo el material utilizado, el medio se inoculó con esporas de BS y se vertió en placas de Petri. Una vez el medio se convirtió en sólido, las muestras de nanopapel de CNF/AgNPs se colocaron en contacto con el medio (en la parte superior del medio solidificado) y se incubaron a 30°C durante 2 días. Se prepararon 5 placas de Petri, 1 para tener de referencia (blanco) y 4 muestras con diferentes gramajes de AgNPs.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección, se presentan los resultados experimentales de este proyecto y su discusión. En primer lugar, se presentan los resultados de la caracterización de las CNF seguidamente se explicará la síntesis de los nano-filamentos de plata a través de las diferentes metodologías utilizadas durante este proyecto; y finalmente los resultados de la caracterización física, ópticas y mecánicas de los nanopapeles de CNF/AgNWs.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CELULOSA (CNF)

La caracterización de las CNF, es un paso muy importante, ya que nos da información sobre la eficiencia de las mismas. Los parámetros estudiados son la determinación de la concentración de los grupos carboxílicos siguiendo una valoración por conductimetría, la determinación de la demanda catiónica, el rendimiento de nanofibrilación y la transmitancia.

4.1.1 Determinación de la concentración de grupos carboxílicos siguiendo el método Conductimetría

Una vez obtenidas las CNF se determinó la concentración de grupos carboxílicos para conocer el grado de oxidación de las CNF. Además, los resultados obtenidos fueron comparados con otros obtenidos anteriormente en el grupo LEPAMAP. En cuanto a las CNF eucalipto oxidadas por TEMPO a 15 mmoles, obtuvimos un valor de 1,391 mmoles por gramo de fibra seca y de 0,075 mmoles por gramo de fibra seca de las CNF pre-tratadas vía hidrólisis enzimática.

A continuación se muestra una tabla comparativa con los valores de la CC de las CNF utilizadas

Tabla 4.1 Valores comparativos de la CC de las CNF utilizadas.

Tipo de CNF	Grupos carboxílicos ($\mu\text{eq}\cdot\text{g} / \text{g}$)
Eucalipto TEMPO 15 mmoles	1391
Eucalipto TEMPO 15 mmoles ^a	1392
Eucalipto 10 mmoles ^b	1271
Eucalipto enzimáticas	75
Eucalipto enzimáticas [83]	76

Dónde ^a y ^b son valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP.

Comparando los resultados obtenidos de la determinación de los grupos carboxílicos de las nanofibras obtenidas tras los pre-tratamientos aplicados (hidrólisis enzimática y TEMPO) con el artículo [83] y los valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP (^a y ^b) respectivamente, se observa que los valores obtenidos son muy parecidos a los obtenidos anteriormente en la literatura y que por tanto los consideramos correctos y adecuados.

En cuanto a las TEMPO, se puede observar que a mayor grado de oxidación mayor concentración de grupos carboxílicos.

Tal y como se dijo anteriormente, se realizó una valoración conductimétrica para determinar la cantidad de grupos carboxílicos obtenidos tras los pre-tratamientos aplicados a las fibras para favorecer su desestructuración.

Durante el transcurso del proceso, cuando se disolvieron las CNF en HCl, se intercambiaron los cationes Na⁺, unidos al grupo COO⁻ de las CNF, por iones H⁺.

Debido a la presencia en exceso de los iones Na⁺ la conductividad es elevada inicialmente, decreciendo en valorar con el hidróxido de sodio hasta finalizar la valoración que es cuando por un exceso de grupos Na⁺ y OH⁻ aumenta de nuevo. Respecto al pH de la solución pasa de un pH ácido debido a la solución de HCl a uno básico por el exceso de NaOH.

Tal y como se espera la CC es elevado tras la oxidación TEMPO ya que muchos grupos hidroxilo habrán pasado a carboxílicos, a diferencia de la hidrólisis enzimática, 1,4- β -endoglucanasa no oxida la fibra sino, ataca la parte amorfa de la fibra y corta los enlaces 1,4- β -D-glucosídicos de la celulosa, reduciendo su longitud.

4.1.2 Determinación de la demanda catiónica (DC)

Para caracterizar las CNF de celulosa, también se determinó la demanda catiónica de ambas CNF. La resta de la demanda catiónica y la tasa de carboxilos nos da una idea aproximada de la superficie específica de las nanofibras obtenidas.

A continuación se muestra una tabla comparativa con los valores de la DC de las CNF utilizadas.

Tabla 4.2 Valores comparativos de la DC de las CNF utilizadas.

Tipo CNF	Demanda Catiónica ($\mu\text{eq}\cdot\text{g}/\text{g}$)
Eucalipto TEMPO 15 mmoles	2043,2
Eucalipto TEMPO 15 mmoles^a	2043
Eucalipto TEMPO 10 mmoles^b	1858
Eucalipto enzimáticas	254,3
Eucalipto enzimáticas [83]	255

Dónde ^a y ^b son valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP.

Como se puede observar, los resultados obtenidos siguiendo la metodología explicada en el apartado 3.1.3.3 son muy similares con los valores obtenidos anteriormente en el grupo LEPAMAP (^a y ^b, [83]).

Tal y como se dijo anteriormente, normalmente, se determina la demanda catiónica con la finalidad de saber la cantidad de polímero catiónico necesario para neutralizar la carga en la superficie de las fibras. El reactivo que se utiliza normalmente es el cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC), el cual tiene una carga positiva el cual se adsorbe sobre la densidad de carga negativa de las CNF y se enlaza iónicamente con los grupos carboxilos presentes en las CNF ya sean oxidadas tras los pre-tratamientos TEMPO o hidrólisis enzimáticas.

En el caso de las nanofibras pre-tratadas por oxidación TEMPO, a medida que las fibras se van oxidando, aparecen más grupos carboxilos que favorecen la desestructuración de las fibras, y por lo tanto suponen un incremento en la superficie específica lo cual conlleva a un aumento de la demanda catiónica no solamente por la presencia de estos grupos si no por la superficie de estas fibras. En cambio en el caso de las nanofibras enzimáticas, donde las CNF no sufren una oxidación, fenómeno que favorece la

desestructuración, sino que las fibras son hidrolizadas, la demanda catiónica será inferior debido a su menor grado de nanofibrilación. Estos resultados son lógicos si partimos diciendo que a medida que se oxidan las fibras, estamos creando mayor superficie específica [56].

4.1.3 Rendimiento

A continuación, en la *Tabla 4.3* se observará el rendimiento de nanofibrilación en función del tipo de CNF.

Tabla 4.3 Rendimiento de nanofibrilación en función del tipo de CNF.

Tipo de CNF	Rendimiento (%)
Eucalipto TEMPO 15 mmoles	98,9
Eucalipto TEMPO 15 mmoles ^a	98,88
Eucalipto TEMPO 10 mmoles ^b	97,69
Eucalipto enzimáticas	30,1
Eucalipto enzimáticas [83]	28,9

Dónde ^a y ^b son valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP.

Si analizamos los datos internos del rendimiento obtenidos por el grupo LEPAMAP (^a y ^b), se puede ver claramente en el caso de las CNF oxidadas por TEMPO que a medida que el grado de oxidación aumenta, el rendimiento también lo hace y obtenemos un rendimiento mayor al 95% a partir de 10 mmoles. De igual manera, sucede con las CNF enzimáticas, vemos que el rendimiento aumenta a medida que aumentamos la dosificación y el tiempo del tratamiento [83], aunque el valor de estas no es tan elevado, debido a que durante el proceso de oxidación vía TEMPO se consiguen fibras oxidadas con diámetros y longitudes más reducidas por la introducción de grupos carboxílicos debido al paso del grupo hidroxilo del carbono 6 de la molécula de glucosa a ácido carboxílico, en cambio en las CNF pre-tratadas vía hidrólisis enzimática no se lleva a cabo una oxidación sino que 1,4- β -endoglucanasa ataca la parte amorfa de la fibra y corta los enlaces 1,4- β -D-glucosídicos de la celulosa, reduciendo su longitud.

4.1.4 Transmitancia

La transmitancia es otro método para determinar el rendimiento de la nanofibrilación de las CNF. En la *Tabla 4.4* se muestran los valores de la transmitancia y se puede observar que el valor de la transmitancia es más alto para las CNF pre-tratadas por oxidación TEMPO. En una longitud de onda de 800nm el valor de la transmisión es máximo y por lo tanto, nos da una referencia para conocer el grado de nanofibrilación de las CNF.

Tabla 4.4 Valores de la transmitancia en función de las CNF utilizadas.

Tipo de CNF	Transmitancia (%)
Eucalipto TEMPO 15 mmoles	82
Eucalipto TEMPO 15 mmoles ^a	83
Eucalipto TEMPO 10 mmoles ^b	97,69
Eucalipto enzimáticas	34,7
Eucalipto enzimáticas [83]	34,5

Dónde ^a y ^b son valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP.

En vista de los resultados obtenidos podemos decir que la transmitancia de las CNF enzimáticas es mucho más baja que las CNF pre-tratadas vía oxidación TEMPO, debido a que el gel que se obtiene de las CNF (TEMPO) es más transparente que las obtenidas vía hidrólisis enzimática. Estos valores se pueden relacionar con el rendimiento obtenido anteriormente, ya que a mayor rendimiento, mayor desfibrilación y por lo tanto, mayor transmitancia.

4.1.5 Determinación de la superficie específica de las CNF (σ_{CNF}) y su diámetro (Θ_{CNF})

Tal y como se dijo en el apartado 3.1.3.6, se calculó la superficie específica de las CNF y su diámetro respectivo.

Los valores de la CC y de la DC calculadas anteriormente, se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valores de la CC y la DC.

Nombre	Valor obtenido ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)
Tasa de carboxilos ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)	1391
Demanda catiónica ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)	2043,2

La resta de estos 2 valores obtenidos nos proporciona la cantidad de polímero catiónico adherido superficialmente (P_{Ads}^+) tal y como se muestra a continuación en la Ecuación 14

$$P_{Ads}^+ = 2043,2 \frac{\mu\text{eq g} \cdot \text{g}}{\text{g}} - 1391 \frac{\mu\text{eqg} \cdot \text{g}}{\text{g}} = 652,2 \frac{\mu\text{eqg} \cdot \text{g}}{\text{g}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Seguidamente, considerando la molécula de Poli-DADMAC como un cilindro, podemos obtener su superficie específica ($S_{poli-DADMAC}$) gracias a la

$$S_{poli-DADMAC} = \pi \cdot d \cdot l = 3,14 \cdot 0,528 \cdot 0,488 = 0,809 \text{ nm}^2 / \text{monómero}$$

$$\begin{aligned} S_{poli-DADMAC} &= \frac{0,809 \text{ nm}^2}{1 \text{ monómero}} \cdot \frac{662 \text{ monómeros}}{1 \text{ molécula}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \\ &= 3,22 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2 / \text{mol} \end{aligned}$$

Como sabemos que cada mol de Poli-DADMAC tiene una carga positiva, podemos decir que tenemos $662^{eq \cdot g/mol}$, de esta manera obtenemos el valor de superficie por micro-equivalente gramo del Poli-DADMAC, tal y como se muestra en la *Ecuación 15*

$$S_{poli-DADMAC} = \frac{3,22 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2/mol}{662 \text{ eq} \cdot g/mol} = 4,87 \cdot 10^{23} \text{ nm}^2/eq \cdot g \quad \text{Ecuación 15}$$

Finalmente, se calculó el valor teórico de la superficie específica mediante la *Ecuación 8*.

$$\sigma_{CNF} = 652 \frac{\mu eq \cdot g}{g} \cdot 4,87 \cdot 10^{17} \frac{\text{nm}^2}{eq \cdot g} = 317,6 \text{ m}^2/g$$

Y por lo tanto, se substituyó el valor de la superficie específica en la *Ecuación 5*, y se obtuvo un diámetro de 7,87 nm.

$$317,6 \text{ m}^2/g = \frac{4}{d \cdot 1,6 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3} = 7,87 \text{ nm}$$

Si observamos la *Tabla 4.6* se comprueba que en el caso de las CNF oxidadas vía TEMPO, al aumentar el grado de oxidación de las CNF se obtienen unas superficies específicas más grandes pero con un diámetro más pequeño.

Tabla 4.6 Valores de la superficie específica y diámetro en función del tipo de CNF.

Tipo de CNF	σ_{CNF} (m^2/g)	θ_{CNF} (nm)
Eucalipto TEMPO 15 mmoles	317,6	7,87
Eucalipto TEMPO 15 mmoles^a	317	7,89
Eucalipto TEMPO 10 mmoles^b	285,9	8,75

Dónde ^a y ^b son valores internos obtenidos por el grupo LEPAMAP.

4.2 SÍNTESIS DE LOS NANO-FILAMENTOS DE PLATA (AgNWs)

A continuación se explicarán los resultados obtenidos de los diferentes métodos realizados para la síntesis de los nano-filamentos de plata. Todas las metodologías se basan en la obtención de nano-filamentos de plata y una reducción de un poliol. Dicho poliol puede variar en función de la metodología. Además todas las metodologías coinciden en el uso de un agente estabilizante (PVP) tal y como se puede observar en la *Tabla 3.1*. Cada metodología era evaluada en función de los resultados obtenidos. En función de ellos, se descartaban y se iniciaba una nueva metodología.

El criterio para determinar la efectividad de cada uno de ellas cuando era posible, aun así, en algunos casos la percepción óptica era suficiente para identificar la efectividad del método, no obstante, no se descartó ningún método hasta que no se obtuvieron los resultados de conductividad siempre que fue posible.

4.2.1 Método 1

El primer método planteado describe la metodología propuesta por Inseok Jang [78]. Dicha metodología se encuentra descrita en el apartado 3.2.1.1. Se apreciaron algunos inconvenientes durante la síntesis de nano-filamentos de plata:

En primer lugar, tras la reacción de oxidación-reducción (REDOX), la suspensión en la cual se supuso que se encontraba el producto deseado, nano-filamento de plata, se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos, tal y como describe la metodología y se obtuvo un líquido amarillo y sin ninguna precipitación. Este hecho hizo asumir un posible error durante el proceso experimental, por lo que se decidió modificar los parámetros de centrifugación, incrementándolos para obtener el precipitado. Los parámetros de la centrifugación, se elevaron a 10 000 rpm durante 20 minutos. Con dicha modificación en los parámetros de centrifugación se obtuvo una deformación de los recipientes de la centrifugadora, asumiendo así que los parámetros empleados para dicha centrifugación, eran muy elevados y no podíamos trabajar con ellos en nuestras instalaciones. Además de la deformación antes mencionada, no se obtuvo ninguna precipitación.

Una posible razón de que los resultados no fueran los adecuados es porque en la síntesis de los nano-filamentos de plata, las recubrían con TiO_2 utilizando aglutinante de

productos químicos y sus aplicaciones como foto-ánodo en tinte de células solares sensibilizadas. Los autores obtuvieron los resultados que deseaban, es por esta razón que en un principio se asumió que la metodología para la síntesis de los nano-filamentos de plata era válida pero al no tener claro los parámetros que ellos utilizaban y en vista de los resultados que se obtuvo, por tal de continuar con la experimentación se decidió buscar otra metodología para la síntesis de los nano-filamentos de plata.

4.2.2 Método 2

En vista de los inconvenientes presentados durante el proceso del método 1, se planteó buscar otra metodología para la síntesis de los nano-filamentos de plata que también se basará en la reducción del AgNO_3 mediante un poliol; tras investigar en la literatura se encontró otra metodología, la cual se basa en el procedimiento explicado en el apartado 3.2.1.2 y la cual es propuesta por Aksoy Coskun en su artículo [79].

La apreciación visual de la síntesis parecía indicar un precipitado que inducía a considerar la presencia de AgNWs. Por tanto, estos fueron aplicados sobre las CNF siguiendo la técnica explicada anteriormente en el apartado 3.3 mediante el método de “casting”.

Se aplicaron los nano-filamentos de plata (AgNWs) sintetizados, “layer by layer” sobre las CNF, mediante el método de “casting”.

Previamente, se determinó la conductividad de la solución obtenida antes de proceder a la formación del nanopapel con la ayuda de un conductímetro obteniendo un valor de $385 \mu\text{S}$, el cual es considerablemente bajo y que parecía indicar baja presencia de iones en la solución, lo cual es lógico considerando que no encontramos iones de plata sino Ag^0 . Seguidamente, se realizó el nanopapel de CNF/AgNWs y se determinó la conductividad eléctrica de la misma en base a la medición de la resistencia sobre la longitud de las muestras usando el multímetro anteriormente mencionado y no se obtuvo ningún valor de resistencia en el multímetro debido al alto valor de resistencia, por lo tanto, se consideró y/o comprobó que el nanopapel obtenido no era conductor.

Se optó por considerar válida la metodología empleada ya que los autores sintetizaron y caracterizaron los nano-filamentos de plata mediante escaneos de microscopía electrónica (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos

X (XRD) tal y como se pueden observar en la *Figura 4.1* obteniendo resultados correctos [79].

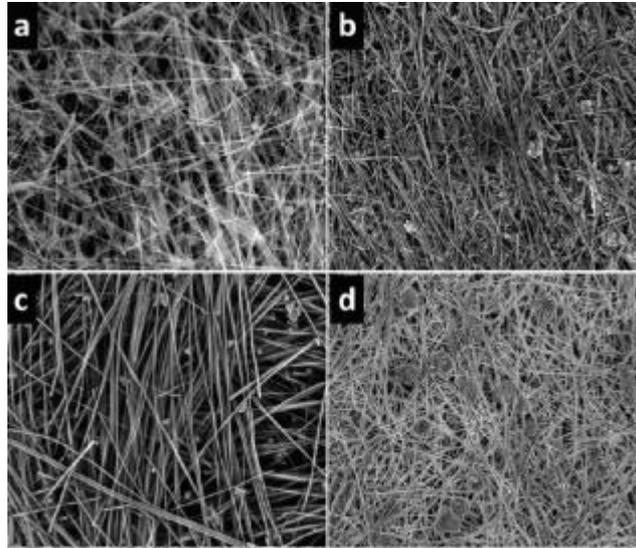


Figura 4.1 *Imágenes SEM de los AgNWs sintetizados con diferentes tasas de inyecciones de (a) 1, (b) 3, (c) 5 y (d) 6 mL/h [79].*

La no conductividad del nanopapel obtenido fue indicativa de un posible error en el proceso experimental, motivo por el cual este fue revisado. Se tuvo un problema en el paso de añadir el contenido del Erlenmeyer con el nitrato de plata gota a gota a la solución 1 con un caudal de 5mL/L con la ayuda de una bomba peristáltica tal y como se describe en el apartado 3.2.1.2. Al tener poco volumen de nitrato de plata (no se utilizó 1 litro debido a que al principio era una prueba) no se pudo realizar con éxito la adición del nitrato de plata a la solución 1 con la ayuda de la bomba peristáltica, por lo tanto, se procedió a realizar este paso manualmente. Se calculó cuantos mililitros de solución de AgNO_3 se debían añadir gota a gota durante 1 hora. Se asume así, que este paso pudo haber influido en la síntesis de los nano-filamentos de plata y como consecuencia, se obtuvo un nanopapel no conductor.

Dicho esto, se concluye que el método 2 es contraproducente y era necesario buscar otro método por tal de poder obtener un nanopapel de CNF/AgNWs conductor.

4.2.3 Método 3 y 4

Se realizó la metodología explicada en el apartado 3.2.1.3 Ambas metodologías están basadas en el artículo [80].

Mediante el método 3 se obtuvo un líquido muy viscoso de color amarillo-marrón tal y como se muestra en la *Figura 4.2*, la cual era indicativa de la no precipitación de la solución. Dicha solución era difícil de secar por lo tanto era muy difícil hacer la lectura de la resistencia con la ayuda de las sondas de clip.

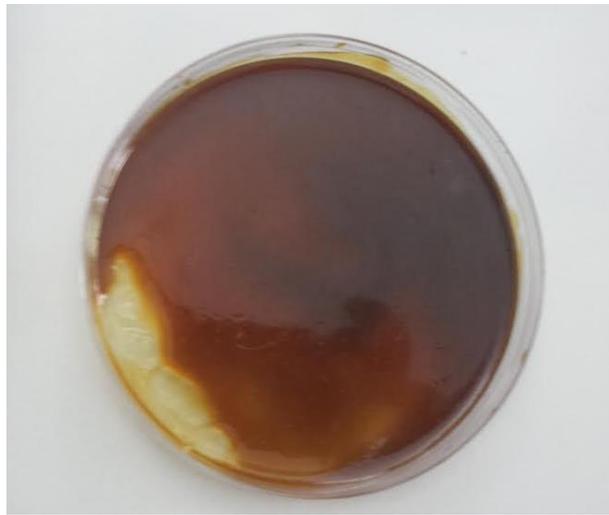


Figura 4.2 Solución viscosa de color amarillo-marrón.

Debido a la solución viscosa obtenida, la cual no nos permitió ningún dato de resistencia y que, además a simple vista no se consideró que se hubiese obtenido una reducción del nitrato de plata (considerando el color plateado característico), se descartó la metodología 3.

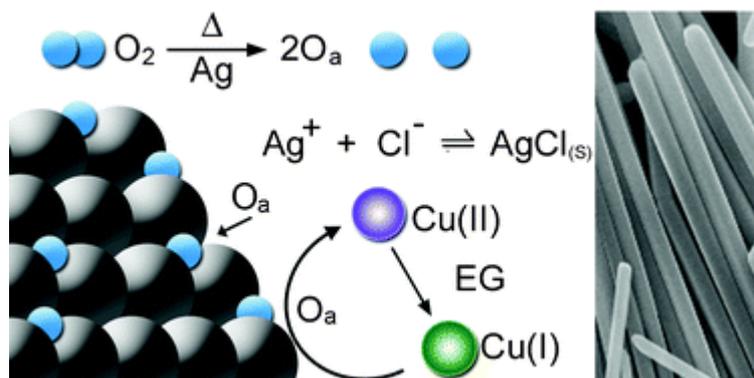


Figura 4.3 Esquema del contenido de Cu que contiene la síntesis de polioles de AgNWs.

Una ilustración esquemática (*Figura 4.3*) representa el papel del contenido de cobre que contiene la síntesis de polioles de nano-filamentos de plata. El oxígeno molecular presente durante la formación inicial puede absorber y disociar las semillas de Ag, bloqueando los sitios para la posterior deposición de la plata. El Cu (I) neutraliza rápidamente, absorbe oxígeno atómico (O_a) oxidándose el Cu(I) a Cu(II). El etilenglicol (EG) reduce el Cu (II) de nuevo a Cu (I), proporcionando un medio para la eliminación constante de oxígeno.

En vista de los resultados obtenidos con el método 3 se optó por probar el método 4 solo variando el CuCl por CuCl₂ para reducir la cantidad de Ag⁺ libre. Tal y como se dijo anteriormente se realizó la metodología explicada en el apartado Método 3 y método 4y también basada en el artículo de Kylee E. Korte [80].

Según los resultados obtenidos en la literatura, tanto el método 3 como el método 4 demuestran un alto rendimiento de la síntesis de nano-filamentos de plata. Según la literatura dicha anteriormente, la adición de CuCl o CuCl₂ a la reducción de poliol de AgNO₃ en presencia de PVP facilita en gran medida la formación de nano-filamentos de plata. Tanto el catión y el anión son necesarios para la producción exitosa de nano-filamentos de plata, la cantidad de cloro presente en la reacción ayuda a reducir el nivel de Ag⁺ libre presente inicialmente y Cu (I) absorbe el oxígeno atómico de la superficie de las semillas. En cuanto a Cu (II), se debe reducir a Cu (I) gracias al EG a la temperatura de reacción.

La apreciación visual tras la síntesis nos llevó a considerar la presencia de nano-filamentos de plata debido a que en este caso la solución no era viscosa y era de color gris oscuro (considerando el color plateado característico) (*Figura 4.4*), haciéndonos pensar que podría ser correcto debido al contenido de plata.

Tras ello, se realizó un nanopapel con un gramaje de 40g/m² obteniendo el nanopapel que se muestra en la *Figura 4.4*, como se puede observar, no había un color homogéneo y era bastante rígido.

Por tal de caracterizar el nanopapel se procedió a la medición de la resistencia de la misma, no obteniendo un valor significativo, es decir, no había resistencia.



Figura 4.4 Solución de color gris oscuro y el nanopapel hecho vía "casting".

Observando los resultados, se decidió descartar este método a pesar de desconocer la fuente del error y optar por el método 5, el cual será explicado a continuación.

Posiblemente este error, se deba a que el cobre no actúa tal y como se describe en la literatura.

4.2.4 Método 5

En vista de los resultados obtenidos tanto en el método 1, 2, 3 y 4, se optó por probar otro método de síntesis de los nano-filamentos de plata, basándose en la metodología antes explicada (apartado Método 5) y propuesta por Yunxia Ran [81]. Dicha metodología se diferencia de las anteriores porque en este caso al final del proceso, si se obtuvo un nanopapel de CNF/AgNWs conductor, paso que se explicará a continuación.

Tras la síntesis de los nano-filamentos de plata (los resultados se muestran en la *Figura 4.5*) se parecían apreciar nano-filamentos de plata al final de la reacción pasadas las 6 horas de reacción debido a el color de la suspensión y a la precipitación de un sólido color plateado alrededor del balón.



Figura 4.5 Solución antes y después de la síntesis de los AgNWs.

Se realizó la formación del nanopapel aplicando los AgNWs "layer by layer" mediante el método de "casting" sobre la capa de CNF. El análisis de la resistencia utilizando el multímetro obtuvo un resultado por lo que se consideró que el nanopapel obtenido era conductor (Figura 4.6) y que por lo tanto la metodología 5 conducía a la producción de nano-filamentos de plata.



Figura 4.6 Nanopapel conductor siguiendo el método de "casting"

Al validarse esta metodología, se procedió a la formación y caracterización de los nanopapeles de CNF/AgNWs utilizando esta metodología para la síntesis de los nano-filamentos de plata.

4.3 FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOPAPELES DE CNF/AgNWs

Una vez obtenida una metodología efectiva para la síntesis de los nanopapeles de CNF/AgNWs, el siguiente paso fue la formación y caracterización de los mismos. Para ello se realizó la formación de los nanopapeles incorporando los AgNWs “layer by layer” mediante “casting” y por otro lado también se incorporaron los nano-filamentos de plata por mezcla mediante el método de filtración al vacío. Se presentarán y discutirán los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas, espesor, la transmitancia, conductividad y finalmente se mostraran las imágenes de SEM y EDX de las mismas.

4.3.1 Propiedades mecánicas

Para la producción de los nanopapeles conductores con base de nanofibras de celulosa y la adición de nano-filamentos de plata sintetizados en este trabajo, se llevaron a cabo diferentes metodologías antes mencionadas (apartado 3.3).

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de ellas.

- Incorporación de AgNWs “layer by layer” a las CNF

Tabla 4.7 Resultados de la incorporación de los AgNWs “layer by layer”.

Gramaje CNF	Gramaje AgNWs (g/m²)	Fmax (MPa)	Módulo de Young (MPa)
40 g/m²	40	7,46	3075,27
	30	4,125	2445,45
	25	2,21	7768,8
	20	2,92	1269,45
	10	10,295	2527,8
	5	8,86	3395,2

Tabla 4.8 Resultados de la incorporación de los AgNWs “layer by layer”.

Gramaje CNF	Gramaje AgNWs (g/m²)	Fmax (MPa)	Módulo de Young (MPa)
60 g/m²	80	2,265	5056,25
	40	2,665	3168,6
	30	2	2948,3

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a los resultados de una modificación del método 5 que se explicará en el apartado 4.4.

Tabla 4.9 Resultados de la incorporación de los AgNWs “layer by layer”.

Gramaje CNF	Gramaje AgNWs (g/m²)	Fmax (MPa)	Módulo de Young (MPa)
80 g/m²	80	3,578	6934,5
	40	2,893	4419,2
	30	2,5	2958,1

Se puede apreciar que los nanopapeles ensayados no siguen una clara tendencia debido seguramente a la indiferente formación de los nanopapeles formados por “casting”. Además, puede ser que en aumentar el contenido de los nano-filamentos de plata estas se infiltren más en la capa de CNF, separando estas CNF y consecuentemente obteniendo menores valores de fuerza máxima ya que las fuerza aplicada en los ensayos no se distribuye por igual en todo el material debido a la presencia de AgNWs y las tensiones, por lo tanto son provocadores que hacen que el material sea más vulnerable a la resistencia a la tracción. La no linealidad en el módulo de Young tal y como sería esperable para un material compuesto [51], podría ser debido a la mala dispersión o a la mala formación de los nanopapeles por “casting”.

Estos resultados inducen a considerar que la formación de nanopapeles utilizando el método de “casting” no es el más adecuado ya que no se consigue obtener una regularidad en estos nanopapeles observándose alteraciones en las propiedades

mecánicas así como en otras propiedades caracterizadas posteriormente como el espesor.

Como la producción de las CNF bajo la oxidación TEMPO es muy costosa, se estudió propiedades utilizando otros tipos de fibras, se exponen a continuación.

- Incorporación de AgNWs en masa a las CNF

En cuanto a la incorporación de los nano-filamentos de plata en masa, en un principio se utilizaron nanofibras oxidadas por TEMPO, hecho que provocó una aglomeración ipso facto cuando estas interaccionaron entre ellas, debido a que el solvente (etanol) era menos polar que el agua. Las CNF oxidadas por TEMPO al tener mucha carga repulsaban el etanol, debido a que no podían interaccionar tan bien como en el caso del agua. La aglomeración se ilustra en la *Figura 4.7*



Figura 4.7 Aglomeración de las CNF y los AgNWs.

En vista de los resultados obtenidos, se optó por cambiar el solvente, en lugar de utilizar etanol se utilizó agua, se centrifugó las CNF a 9500 rpm durante 15 min (3 veces), para así cuando los AgNWs y las CNF interaccionaran no obtuviésemos aglomeraciones como ocurrió anteriormente, pero no fue así, igualmente se aglomeraron, asumiendo así que deberíamos de cambiar de CNF escogiendo las CNF pre-tratadas vía hidrólisis enzimática ya que estas no presentan carga a diferencia de las CNF oxidadas por TEMPO que sí las presentan implicando además un menor costo.

Se cambió las CNF a enzimáticas y también se centrifugaron los AgNWs en agua, para que no se presentaran problemas de aglomeración, se realizó la formación de nanopapel

en primer lugar vía "casting". En un principio parecía que no se aglomerarían pero con el paso del tiempo, estas lo hicieron tal y como se observa en la *Figura 4.8*.



Figura 4.8 Formación del nanopapel vía "casting" antes y después de un tiempo determinado.

En vista de los resultados, en segundo lugar se optó por la realización de los nanopapeles vía filtración al vacío. (*Figura 4.9*)



Figura 4.9 Formación del nanopapel vía filtración al vacío.

Como se puede apreciar, no hubo aglomeración, asumimos que esto pudo ser debido a que en este caso, nos pudo haber ayudado la presión que se aplicó. El inconveniente que se nos presentó fue a la hora de separar el filme del filtro, a pesar que se dejó a temperatura ambiente esta no se pudo desenganchar del filtro, rompiéndose sin poder llegar a analizarla. Se decidió entonces, duplicar el gramaje del filme, se volvieron a hacer los cálculos pero esta vez para obtener un gramaje de 80g/m^2 tanto de las CNF

como de los AgNWs. Se siguió el mismo procedimiento antes mencionado, pero igualmente, se obtuvo un filme muy delgado, rígido, translúcido pero no conductor.

En vista de los resultados obtenidos tanto en la incorporación de los nano-filamentos de plata por aplicación superficial y en masa, se decidió decantar por el método “layer by layer” de los AgNWs a las CNF y realizar los nanopapeles a partir de este método.

4.3.2 Espesor

Los valores del espesor obtenidos de los diferentes nanopapeles realizados se presentan en las tablas a continuación. El gramaje que se deseó fue de 40g/m² de CNF y (40, 60 y 80)g/m² de AgNWs, incorporando los nano-filamentos de plata “layer by layer” mediante el método de evaporación “casting”.

Tabla 4.10 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Espesor (cm)	Mediana (cm)	Desviación estándar
40	40	1	0,0042	0,00723	0,0041
		2	0,0119		
		3	0,0056		
	30	1	0,0042	0,0034	0,00086
		2	0,0036		
		3	0,0025		
	25	1	0,0201	0,018	0,00198
		2	0,0175		
		3	0,0162		
	20	1	0,0063	0,007	0,00092
		2	0,0068		
		3	0,0081		
	10	1	0,0051	0,0045	0,00087
		2	0,0049		
		3	0,0035		
	5	1	0,0034	0,0036	0,00037
		2	0,0033		
		3	0,0040		

Tabla 4.11 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Espesor (cm)	Mediana (cm)	Desviación estándar
60	80	1	0,005	0,0045	0,00078
		2	0,0049		
		3	0,0036		
	40	1	0,0055	0,0058	0,00088
		2	0,0068		
		3	0,0051		
	30	1	0,0123	0,01076	0,00134
		2	0,0098		
		3	0,0102		

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a los resultados de una modificación del método 5 que se explicará en el apartado 4.4.

Tabla 4.12 Valores obtenidos del espesor de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Espesor (cm)	Mediana (cm)	Desviación estándar
80	80	1	0,0168	0,014433333	0,003194266
		2	0,0157		
		3	0,0108		
	40	1	0,0151	0,010433333	0,0044658
		2	0,0062		
		3	0,01		
	30	1	0,0036	0,008333333	0,00410406
		2	0,0109		
		3	0,0105		

Tal y como se pueden observar, los valores del espesor de los nanopapeles obtenidos varían entre ellos, inclusive varían los valores de un mismo nanopapel (de una misma

sección), esto puede ser debido a la mala distribución de los nano-filamentos de plata y de las CNF, ya que al ser un método poco controlado puede influir y afectar de manera directa en la distribución de los mismos a la hora de la formación de los nanopapeles.

En vista de los resultados obtenidos, se esperan nanopapeles con una cierta rugosidad.

4.3.3 Transmitancia

Una vez obtenidos los valores del espesor de los nanopapeles de CNF/AgNWs, el siguiente paso fue determinar la transmitancia de cada uno de ellos. Para ello se siguió la metodología explicada en el apartado Transmitancia. Las transmitancias obtenidas de los nanopapeles se muestran en las tablas a continuación.

- Aplicación superficial

Tabla 4.13 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Transmitancia (%)
40	40	0,3
	30	0,3
	25	0,3
	20	0,3
	10	0,4
	5	2,6
	0	85,6

Tabla 4.14 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Transmitancia (%)
60	80	0,3
	40	0,3
	30	0,4

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a los resultados de una modificación del método 5 que se explicará en el apartado 4.4.

Tabla 4.15 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Transmitancia (%)
80	80	0,4
	40	0,2
	30	0,3

- Aplicación en masa

Tabla 4.16 Valores obtenidos de la transmitancia de los diferentes nanopapeles aplicados en masa.

Porcentaje CNF (%)	Porcentaje AgNWs (%)	Transmitancia (%)
10	90	15,7
50	50	29,8

Como se puede observar los nanopapeles formados por aplicación superficial (“layer by layer”) bajo el método de “casting” no presentan mucha transmitancia por no decir nula, obteniendo como valor más elevado de 2,6% con la menor concentración de nano-filamentos de plata (Tabla 4.13) eso es debido a que los nanopapeles obtenidos son opacos, hecho que dificulta el paso de la luz a través de ellos. En cambio, los obtenidos por aplicación en masa (mezcla) bajo el método de filtración al vacío presentan una mejor transmitancia, ya que no eran tan opacos como los anteriores, obteniendo nanopapeles más translúcidos, hecho que se ve reflejado en los resultados obtenidos en la Tabla 4.16.

En ambos casos se puede observar que al aumentar el contenido de AgNWs, se disminuye la transmitancia de los nanopapeles.

Este hecho se debe seguramente a la dispersión de los nano-filamentos de plata en el nanopapel debido a su aplicación en masa y no en superficie como en el caso anterior.

Observando los resultados que hemos obtenido en las diferentes tablas, podemos decir que el método “casting” no es el más adecuado para la formación de estos nanopapeles.

4.3.4 Conductividad

Se siguió la metodología explicada en el apartado Conductividad y se obtuvieron los siguientes resultados:

- a) Con pintura de plata:
 - Incorporación de AgNWs “layer by layer” a las CNF

Tabla 4.17 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
40	40	1	0,05791	0,033	0,023152
		2	0,02971		
		3	0,01200		
	30	1	55,56	18,51962	32,07406
		2	0,00273		
		3	0,00056		
	25	1	0,00309	0,00190	0,00104
		2	0,00144		
		3	0,00117		
	20	1	0,00027	0,00036	0,00025
		2	0,00016		
		3	0,00064		
	10	1	-	0,00003	2,80401E-05
		2	0,00001		
		3	0,00005		
5	1	0,00001	0,00002	5,62771E-06	
	2	0,00002			
	3	0,00001			

Tabla 4.18 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
60	80	1	0,59612	0,84657	0,854793
		2	0,14499		
		3	1,79862		
	40	1	0,39201	0,415126	0,328452
		2	0,09884		
		3	0,75453		
	30	1	007004	0,088770	0,016279
		2	0,09676		
		3	0,09952		

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a los resultados de una modificación del método 5 que se explicará en el apartado 4.4.

Tabla 4.19 Valores obtenidos de la conductividad con pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
80	80	1	0,14642	1,43979	1,229058
		2	1,58054		
		3	2,59241		
	40	1	0,04210	0,12504	0,097425
		2	0,23233		
		3	0,10069		
	30	1	1,42449	1,65464	0,2083387
		2	1,70906		
		3	1,83037		

- b) Sin pintura de plata
- Incorporación de AgNWs “layer by layer” a las CNF

Tabla 4.20 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 40g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
40	40	1	0,00080	0,000364	0,00037
		2	0,00016		
		3	0,00014		
	30	1	25,21984	9,15113	13,94952
		2	2,08453		
		3	0,14901		
	25	1	0,00072	0,00126	0,00053
		2	0,00127		
		3	0,00179		
	20	1	0,00190	0,00174	0,00037
		2	0,00200		
		3	0,00131		
	10	1	0,00015	0,00018	8,05158E-05
		2	0,00012		
		3	0,00027		
	5	1	0,00028	0,00022	4,8896E-05
		2	0,00020		
		3	0,00018		

Tabla 4.21 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 60g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
60	80	1	0,0000076	0,0000097	2,3638E-06
		2	0,0000093		
		3	0,0000122		
	40	1	0,00180	0,00105	0,00083
		2	0,00119		
		3	0,00016		
	30	1	0,00463	0,004963	0,0004
		2	0,00541		
		3	0,00485		

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a los resultados de una modificación del método 5 que se explicará en el apartado 4.4.

Tabla 4.22 Valores obtenidos de la conductividad sin pintura de plata de los diferentes nanopapeles con una base de 80g/m² de CNF.

Gramaje CNF (g/m ²)	Gramaje AgNWs (g/m ²)	Muestra	Conductividad (S/cm)	Mediana de Conductividad (S/cm)	Desviación estándar
80	80	1	0,2793277	0,2413417	0,16006884
		2	0,0656967		
		3	0,3790006		
	40	1	0,0000639	0,0001169	4,59719E-05
		2	0,0001459		
		3	0,0001409		
	30	1	0,0001440	0,0002140	6,49317E-05
		2	0,0002257		
		3	0,0002723		

Tal y como se puede observar, se obtiene una conductividad un poco más elevada, aplicando pintura de plata en los lados de cada tira cortada de todas las muestras asegurando un buen contacto eléctrico con las sondas de clip. No obstante, todas las conductividades obtenidas son muy bajas en comparación a la de la plata y a la de los nano-filamentos de plata obtenidos mediante el mismo método por Yugang Sun [12,84].

Se pudo observar que en aumentar el gramaje de los nano-filamentos de plata, la conductividad también aumentaba. Dicho esto, se consideró que los AgNWs no eran capaces de formar un entramado entre ellos dejando espacios vacíos dificultando así la transferencia de electrones y obteniendo por tanto una alta resistencia.

En cuanto a los resultados obtenidos de la desviación estándar (en algunos casos supera la media del resultado) podemos decir una vez más que el método para la formación de los nanopapeles probablemente no es el más adecuado ya que los valores del espesor no se mantienen, es decir varían entre ellos incluso dentro de una misma sección, por lo cual podría ser que la deposición de la plata no era regular, desprendiéndose la plata del nanopapel con facilidad.

Aun así, había ciertas dudas sobre si realmente era debido a la formación del nanopapel, por lo cual se consideró el estudio por SEM para clarificar este fenómeno y comprobar la obtención de los nano-filamentos de plata.

4.3.5 SEM y EDX

Debido a la baja conductividad obtenida de los nanopapeles de CNF/AgNWs realizados por “casting” y el no resultado de los nanopapeles realizados por filtración al vacío, se decidió estudiar los nano-filamentos de plata mediante la microscopía electrónica de rastreo. Para ello se observaron 2 muestras diferentes, una por filtración de 90% de AgNWs y 10% de CNF (aplicación en masa) y otra muestra hecha vía “casting” 10 g/m² AgNWS/ 40g/m² de CNF (aplicación superficial).

- Aplicación en masa: 90% de AgNWs y 10% de CNF

En primer lugar a continuación se presentan las imágenes obtenidas de la microscopia electrónica de rastreo de la muestra obtenida por filtración al vacío.

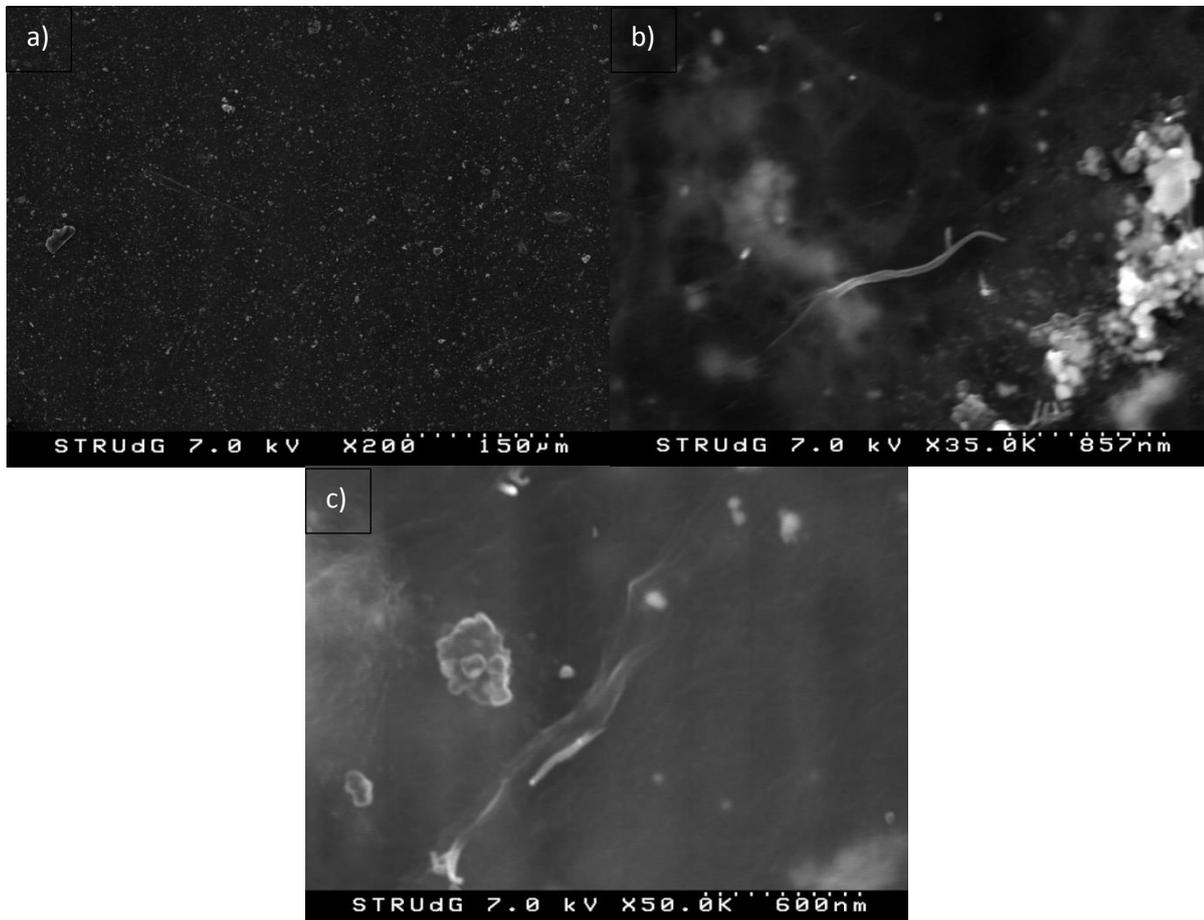


Figura 4.10 Imágenes SEM de la muestra de 90% AgNWs/10%CNF (aplicación en masa) a a) 200K aumentos b) 35K aumentos y c) 50K aumentos.

En el primer plano a 200 aumentos se aprecian pequeñas aglomeraciones las cuales no se consiguen discernir si se trata de una impureza o algún reactivo precipitado. En ampliar la imagen a 35K aumentos se observa un entramado de CNF y pequeñas partículas de tamaño nanométrico tal y como se pueden comprobar cuando estos se aumentan a 50K aumentos.

No obstante, a pesar de observarse claramente las CNF, no se distinguen nano-filamentos de plata por lo cual, se sospechó la no síntesis de los mismos. Además, parece ser que las CNF tienen una tendencia a crear un entramado entre ellas y posiblemente dificultando una continuidad entre las moléculas de plata. Este hecho,

explicaría el por qué no se obtienen resultados en conductividad cuando los nanopapeles se forman por filtración al vacío.

- Aplicación en superficie: 10 g/m^2 AgNWS/ 40 g/m^2 de CNF

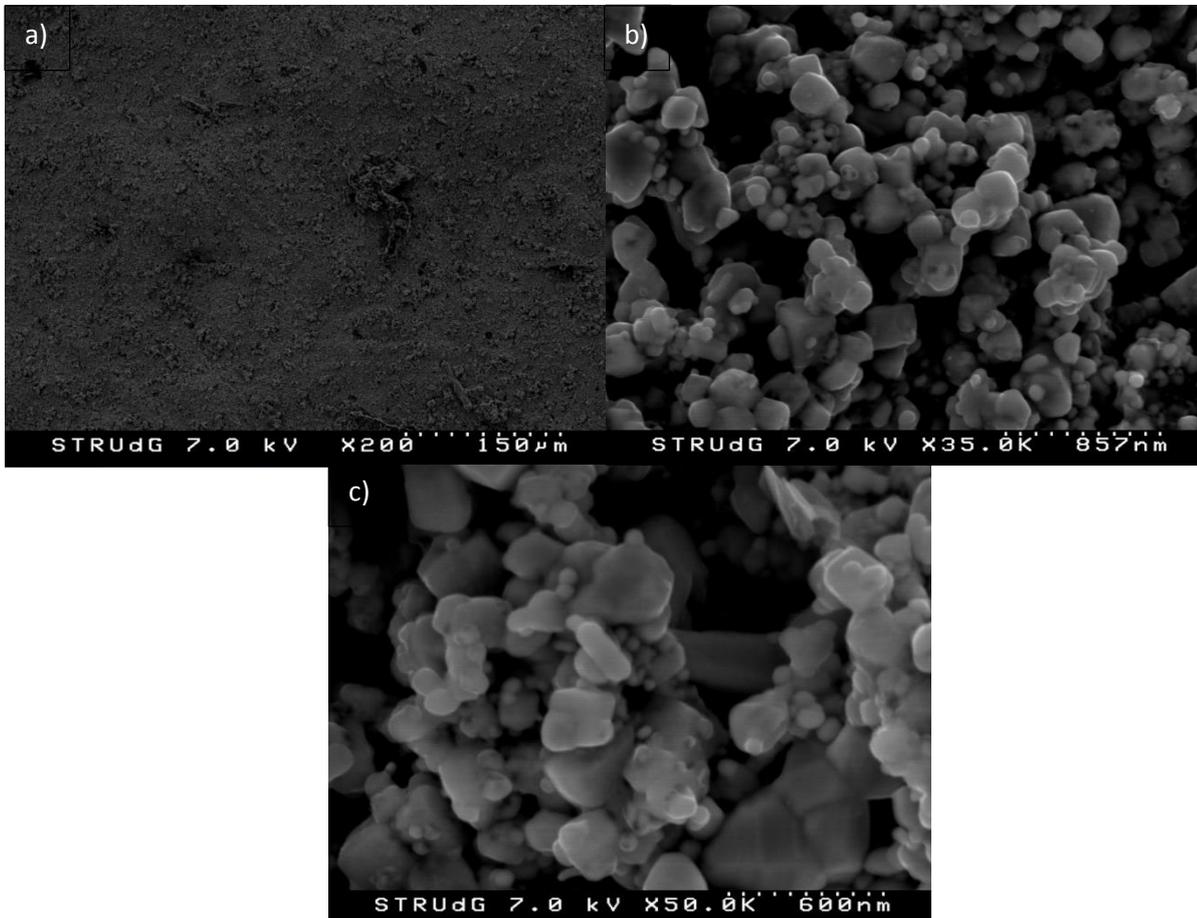


Figura 4.11 Imágenes SEM de la muestra de 10 g/m^2 de AgNWS- 40 g/m^2 de CNF (aplicación superficial) a) 200K aumentos b) 35K aumentos y c) 50K aumentos.

En el primer plano a 200 aumentos se observa una superficie granulada y rugosa la cual no es esperable ya que esperábamos un entramado de nano-filamentos ya que este caso la observación se está produciendo por la capa de AgNWS que se añadió. Una ampliación de la misma de 35K a 50K aumentos muestra partículas de tamaño nanométrico aglomeradas. Por tanto, se descartó que se hubieran obtenido nano-filamentos de plata y se asumió que durante la síntesis solamente se produjeron nanopartículas de plata. Además los espacios vacíos comprueba la no continuidad entre las partículas de plata, explicando de esta forma porque no se obtiene una conductividad elevada, comparable a la de la plata.

Asumiendo que se trata de nanopartículas de plata, pudimos observar las diferentes formas anteriormente explicadas en el apartado 2.3.

A continuación, en la *Tabla 4.12* se marcan las formas obtenidas.

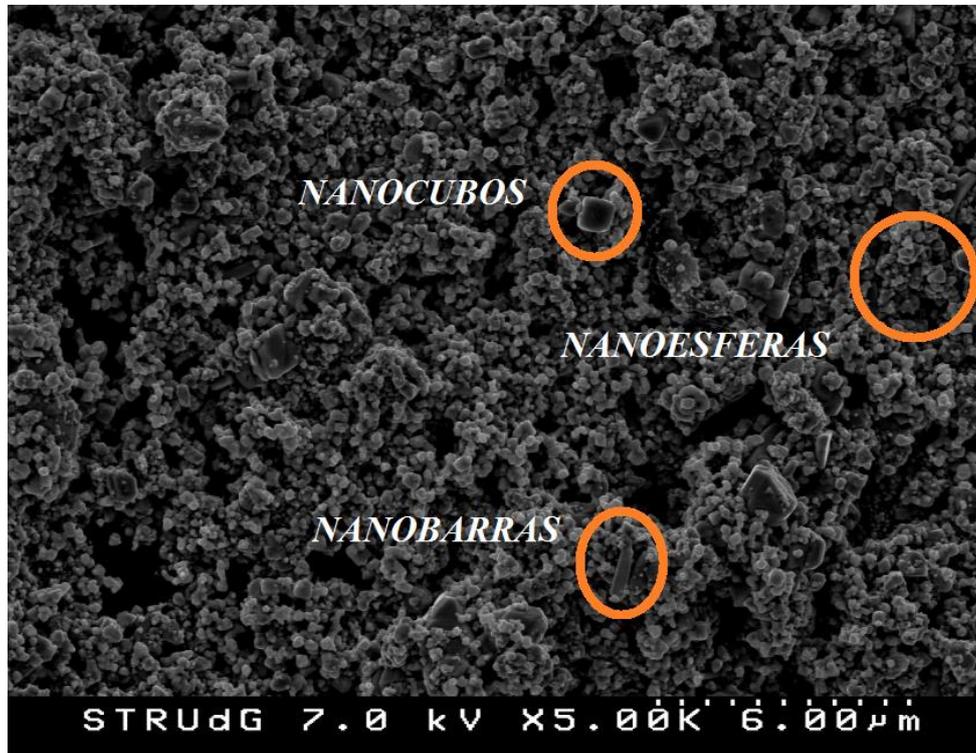


Figura 4.12 Imagen SEM de las AgNPs y sus diferentes nanoestructuras.

- EDX (“Energy dispersive x-ray spectroscopy”)

Al no tener claro los elementos que teníamos en los filmes, se optó por un análisis elemental adicional por tal de observar los elementos presentes en la muestra. Se realizó el análisis elemental del nanopapel con un gramaje de 40g/m^2 de CNF y 10g/m^2 de AgNWs. El impacto del haz de electrones sobre la muestra produjo rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. En la *Figura 4.13*, se pueden observar estos elementos y sus respectivos porcentajes.

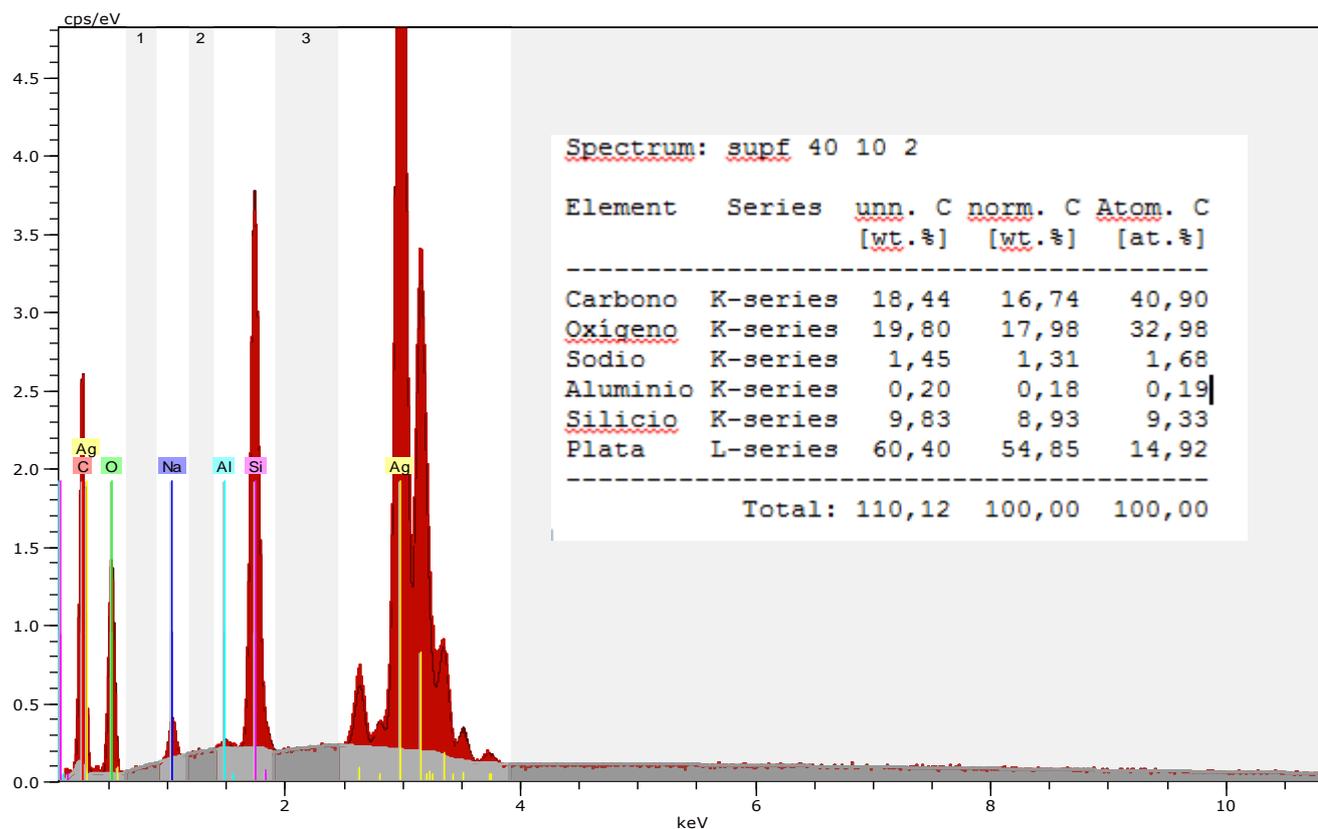


Figura 4.13 Resultados del EDX y sus respectivos porcentajes de cada elemento presente.

Los resultados del EDX, muestran un alto contenido en plata. La presencia de carbono y oxígeno, es razonable debido a las capas de CNF empleadas en la formación del nanopapel vía “casting” ya que el EDX es capaz de penetrar la capa de las nanopartículas de plata.

Los demás elementos observados (Sodio, Silicio y Aluminio), se deben a partículas de polvo que han contaminado la muestra probablemente durante la formación del nanopapel vía “casting” o durante su transporte ya que en ningún momento durante la síntesis de los supuestos nano-filamentos de plata, se utilizó ningún compuesto que contuviera los elementos antes mencionados.

4.4 MODIFICACIÓN DEL MÉTODO 5

Tras los resultados de la caracterización de los nanopapeles, se decidió realizar un último intento tras creer que es por culpa del agente estabilizante (PVP), la no obtención de los nano-filamentos de plata, teniendo un efecto importante en el crecimiento de los mismos.

Se siguió la misma metodología del apartado 3.2.1.4, en la cual se confirmó la obtención de nanopartículas de plata. Se aumentó la cantidad de PVP, y al ser un paso previo se decidió multiplicar por 5,5 el peso que se añadía hasta ahora ya que el peso molecular del agente estabilizante que utilizamos era menor al que se utilizaba en la literatura, factor que no se tuvo en cuenta hasta ahora debido a que ellos añadían el mismo peso de PVP a diferentes pesos moleculares obteniendo nano-filamentos de plata igual tal y como se puede observar en el artículo [81].

Tras la síntesis de la modificación del método 5, se obtuvo un líquido gris-verdoso y se realizó su respectivo nanopapel del mismo. Se obtuvo un nanopapel totalmente diferente a los que se obtuvo hasta ahora. El aspecto era un nanopapel muy brillante, como si fuese un espejo. Se puede observar el aspecto del mismo en la *Figura 4.14*.



Figura 4.14 *Nanopapel obtenido de la modificación del método 5.*

Se realizaron nanopapeles con un gramaje de 80 g/m^2 de base de CNF y (30, 40 y 80 g/m^2 del líquido obtenido tras la modificación del método 5 y se caracterizaron.

Los resultados de la caracterización se plasman en los apartados 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 y 4.3.4 debido a que los valores que se obtuvieron fueron muy similares con los del

método no modificado siguiendo, la misma tendencia. Probablemente una caracterización por SEM sea necesaria.

4.5 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS

En vista de los resultados obtenidos de la microscopia electrónica de rastreo (SEM), en los que se descubrió que no se obtenían nano-filamentos de plata, sino nanopartículas de plata que al aplicarse en nanopapeles tenían una baja conductividad, se decidió buscar otra aplicación para dichas AgNPs. En conocimiento de las propiedades antibacterianas de la plata, se estudió su aplicación como posible inhibidor bacteriano.

Se realizó la metodología explicada en el apartado 3.4 obteniendo los siguientes resultados mostrados a continuación.

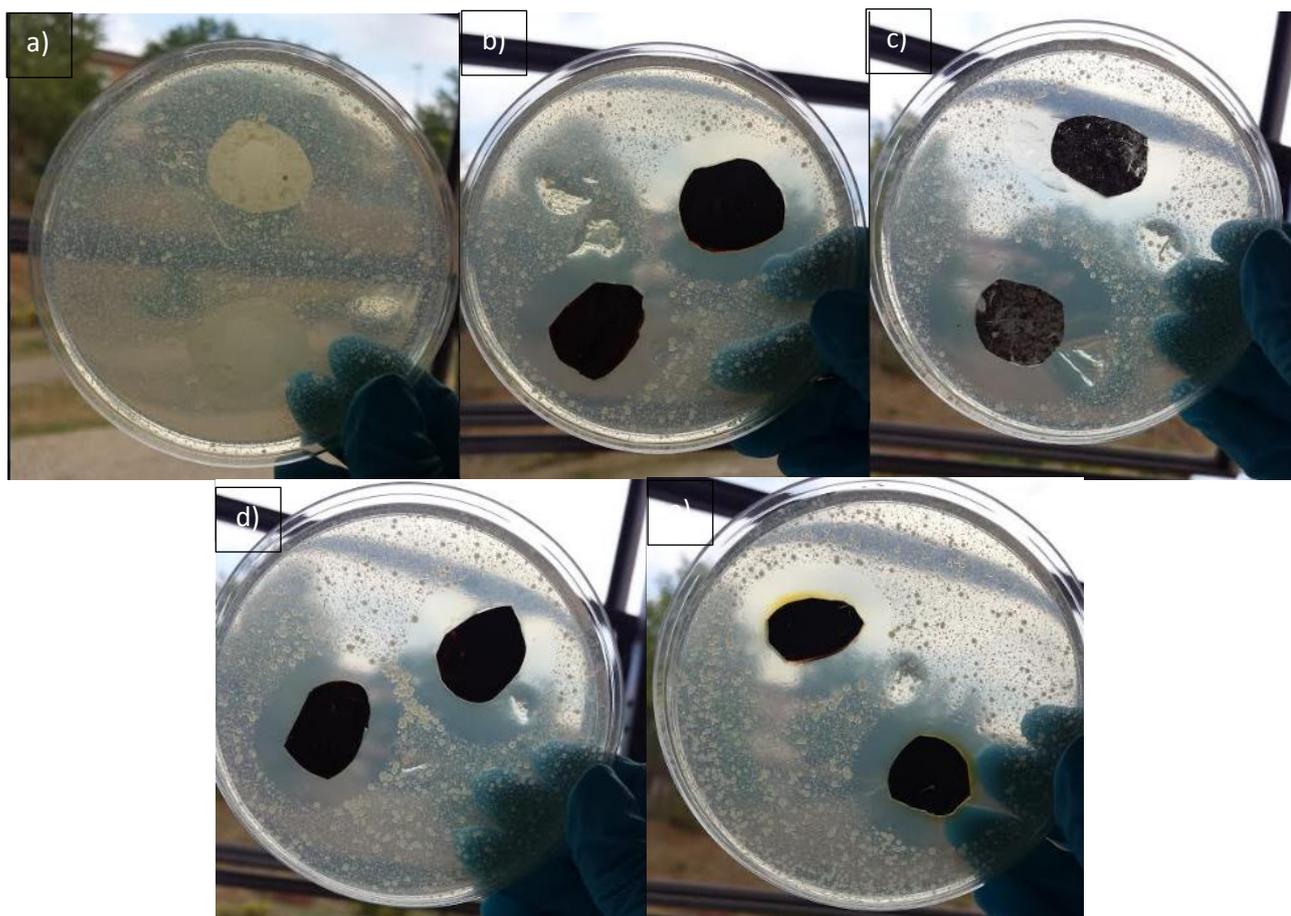


Figura 4.15 Cultivos de las diferentes muestras con diferentes gramajes dónde a) es el blanco, b) 40g/m² CNF -20g/m² AgNPs, c) 40g/m² CNF -25g/m² AgNPs, d) 40g/m² CNF -30g/m² AgNPs y e) 40g/m² CNF -40g/m² AgNPs.

Se realizó el cultivo de 5 diferentes muestras tal y como se observa en la *Figura 4.15*. En la *Figura 4.15 a)* se puede apreciar con claridad, el crecimiento de las bacterias alrededor y dentro de la misma muestra. En este caso, se usó CNF 100% como referencia. En cambio en las demás placas de Petri, se utilizaron las diferentes muestras de nanopapeles 40 g/m² CNF- 20, 25, 30 y 40 g/m² AgNPs (b, c, d y e) respectivamente.

Seguidamente, se puede observar que todas las muestras que contienen nanopapeles de CNF/AgNPs presentan inhibición a las bacterias, es decir que todas las concentraciones o gramajes de nanopartículas de plata evitan el crecimiento de las mismas sobre el nanopapel y en un radio circundante.

Esto es importante, debido a su posible aplicación no solo en nanopapeles de CNF/AgNPs sino también para otros fines.

Como se ha mencionado anteriormente, el efecto antimicrobiano de las sales de plata es conocido desde hace mucho tiempo. En estudios realizados en la actualidad se ha establecido la plata como “oligodinámica” debido a su capacidad para producir un efecto bactericida a concentraciones muy bajas. Esta interacción se puede producir de manera sencilla o combinada lo que puede provocar una serie de eventos que interfieren en los procesos microbianos [29].

Además de la propiedad bactericida de las AgNPs, existen otras propiedades biomédicas de interés centradas en el uso de nanopartículas de plata. A modo de ejemplo, se ha estudiado la inhibición de la replicación del virus HIV-1 [85] o la inhibición del crecimiento de levadura en presencia de AgNPs [86].

5. CONCLUSIONES

Al iniciar este trabajo, el objetivo planteado fue formar nanopapeles con propiedades conductoras eléctricas utilizando la plata como metal conductor. Este objetivo se ha logrado parcialmente ya que se obtuvieron nanopapeles conductores pero con una conductividad baja, dificultando una posible aplicación en el mundo de la electrónica. Por otra parte, otro de los objetivos planteados en este proyecto fue la síntesis de los nano-filamentos de plata, a partir de la reducción del nitrato de plata mediante un poliol. Para ello, en primer lugar se procedió a su obtención mediante 5 metodologías diferentes, de las cuales, solamente 1 de ellas (método 5) tuvo éxito reduciendo la plata a Ag^0 .

A continuación se presentan las conclusiones resultantes de la utilización de cada una de las metodologías para la fabricación de los nano-filamentos de plata:

- Método 1: se obtuvo un líquido amarillo sin ninguna precipitación, asumiendo un posible error en el proceso experimental, hecho que nos hizo modificar los parámetros de la centrifugadora, no obteniendo ningún resultado. Lo cual nos hizo descartarla por falta de información o de equipamiento en las instalaciones del laboratorio.
- Método 2: la apreciación visual de la síntesis parecía indicar un precipitado que inducía a considerar la presencia de AgNWs, por lo tanto se realizó la formación del nanopapel de CNF/AgNWs obteniendo un nanopapel no conductor, hecho que nos hizo descartar esta metodología por un posible error en el proceso experimental.
- Método 3 y 4: en el método 3 se obtuvo un líquido de elevada viscosidad de color amarillo-marrón, la cual era indicativa de la no precipitación de la solución, por lo tanto se descartó este método pasando al 4, el cual en un principio, parecía que se había sintetizado los AgNWs por el color que presentaba la solución, pero más tarde se descartó por la formación de un nanopapel no conductor.

- Método 5: se consideró que sí que se obtuvo un nanopapel de CNF/AgNWs conductor, a pesar de su bajo valor. Por lo tanto, se procedió a la producción de los nanopapeles a partir de esta metodología.

De la caracterización de las CNF y de la formación y caracterización de los nanopapeles de CNF/AgNWs se ha concluido que:

- Las CNF utilizadas para este proyecto, estaban altamente fibriladas, presentando un alto grado de nanofibrilación, además de una alta transmitancia. Su alta nanofibrilación conlleva a mejores propiedades mecánicas y una elevada superficie específica disminuyendo su diámetro a mayor grado de oxidación.
- Los valores de la transmitancia tanto de los nanopapeles con base de CNF TEMPO e hidrolisis enzimáticas eran muy bajos, debido a la opacidad de las muestras.
- Los valores del espesor variaban entre ellos, incluso dentro de una misma sección. Lo cual podría inducir a pensar que los nano-filamentos de plata no se dispersaban bien en el material.
- Los nanopapeles ensayados no siguen una clara tendencia debida, probablemente a la indiferente formación de los nanopapeles formados por “casting”.
- Además, puede ser que en aumentar el contenido de los nano-filamentos de plata estas se infiltren más en la capa de CNF, separando estas CNF y consecuentemente obteniendo menores valores de fuerza máxima ya que la fuerza aplicada en los ensayos no se distribuye por igual en todo el material debido a la presencia de AgNWs y las tensiones, por lo tanto son provocadores que hacen que el material sea más vulnerable a la resistencia a la tracción.
- La conductividad de los nanopapeles son un poco más elevada, aplicando pintura de plata.

- Cuando se aumenta el gramaje de los nano-filamentos de plata, la conductividad también aumentaba, por lo tanto, seguramente no hay continuidad entre los que en principio eran nano-filamentos de plata.
- Mediante la microscopía electrónica de rastreo (SEM) y el análisis complementario EDX, se confirmó que no teníamos nano-filamentos de plata, sino nanopartículas de plata de diferentes formas (nanoesferas, nanocubos y nanobarras).
- En conclusión el método 5 tampoco era válido para la obtención de nano-filamentos de plata, seguramente debido al efecto del agente estabilizante (PVP), el cual parece tener un importante efecto en el crecimiento de los nano-filamentos de plata.
- Mediante la determinación de las propiedades antimicrobianas, se estudió y comprobó una aplicación de las AgNPs como agentes inhibidores de bacterias. Un futuro estudio, sería la disminución de la concentración o gramaje de las nanopartículas de plata en la formación de los nanopapeles de CNF/AgNPs para comprobar si siguen siendo inhibidores a las bacterias.

6. PRESUPUESTO ESTIMADO

En este apartado se presenta el presupuesto de este proyecto desglosado en 4 apartados: en primer lugar se presenta el presupuesto de la mano de obra, seguidamente el presupuesto del material utilizado, a continuación también se presenta el presupuesto del alquiler toda la maquinaria y por último se presenta el presupuesto de los suministros. Finalmente, se presenta una tabla resumen con el presupuesto total del proyecto.

6.1 MANO DE OBRA

Para la realización de este proyecto intervinieron una serie de trabajadores de diferentes categorías profesionales, se han contabilizado como costo de mano de obra tal y como se muestra en la *Tabla 6.1*. El costo de mano de obra de este proyecto, supera los 14000€, suponiendo el coste más importante de este.

Tabla 6.1 Presupuesto de la mano de obra.

Trabajador	Descripción	Cantidad (h)	Costo (€/h)	Precio (€)
A	Químico	200	25,00	5000,00
B	Proyectista	500	18,00	9000,00
TOTAL				14 000,00

6.2 MATERIAL UTILIZADO

A continuación, en la *Tabla 6.2* se detalla el costo de los materiales utilizados en la realización de este proyecto. El costo del material utilizado supera los 1098,52€ por lo tanto ya se puede considerar como un gasto bastante importante.

Tabla 6.2 Presupuesto del material utilizado.

Material	Precio unidad (€/unidad)	Cantidad (unidades)	Costo (€)
Espátula	10,00	1	10,00
Guantes de plástico	45,00	1	45,00
Hipoclorito sódico (1L)	20,19	1	20,19
Pipeta aforada	35,00	1	35,00
TEMPO	220,00	1	220,00
Vaso de precipitados (50 mL)	2,14	6	12,84
Pipeta aforada (10 mL)	35,00	1	35,00
Jeringas	0,08	10	0,82
Poli-DADMAC (1Kg)	1,40	1	1,40

Material	Precio unidad (€/unidad)	Cantidad (unidades)	Costo (€)
Balón	5,00	2	10,00
Capsulas de Petri	2,99	30	89,7
Probeta (50 mL)	3,79	1	3,79
Papel de laboratorio	15,00	1	15,00
Matraz aforado (200 mL)	20,00	1	20,00
Vidrios de reloj	0,93	2	1,86
Cristalizador	2,84	1	2,84
Moscas	1,50	2	3,00
Filtro nitrocelulosa	3,50	10	35,00
Etilenglicol (1L)	16,31	8	130,48
PVP 10 000 – 100g	38,10	2	76,20
FeCl ₃ ·6H ₂ O	37,94	1	37,94
CuCl ₂	35,10	1	35,10
CuCl	34,40	1	34,40
Etanol (20L)	59,00	1	59,00
Acetona (1L)	6,86	1	6,86
Nitrato de plata	58,43	2	116,86
NaCl	42,10	1	42,10
TOTAL			1098,52

6.3 ALQUILER DE MAQUINARIA

Se presentan los costos que se generaron para el alquiler de las maquinarias necesarias para la elaboración de este proyecto. Los gastos se plasman en la *Tabla 6.3*

Tabla 6.3 Presupuesto del alquiler de la maquinaria.

Equipo	Cantidad (h)	Precio (€/h)	Coste (€)
Agitador magnético	200	0,012	2,40
Analizador de humedad	2	5,00	10,00
Balanza	10	2,00	20,00
Cámara climática	100	15,00	1500,00
Centrifuga	40	13,00	520,00
Dinamómetro Metrotec	6	55,00	330,00
Espectrofotómetro	2	16,00	32,00
Estufa	300	5,00	1500,00
Homogeneizador	15	20,00	300,00
Microscopio electrónico de rastreo (SEM) y EDX	8	28,00	224,00
TOTAL			4438,40

6.4 SUMINISTROS

Los gastos de suministros corresponden con los costos de electricidad y agua. Se considera que este gasto corresponde el 15% del costo de mano de obra (14 000,00€), ya que es un gasto que deriva directamente de la actividad que desempeñen los trabajadores (A, B, C y D). Dicho esto, el costo de suministros (CS) para la realización de este proyecto es de **2100,00€**.

6.5 COSTO TOTAL DEL PROYECTO

Finalmente, se suman todos los costos calculados anteriormente y así tener el costo total para la realización de este proyecto, tal y como se muestra en la *Tabla 6.4*. El costo total del proyecto es de **26 180,674 €**.

Tabla 6.4 Resumen del presupuesto.

Concepto	Total bruto (€)	21% IVA (€)	Total neto (€)
Mano de obra (1)	14 000,00	2940,00	16 940,00
Materiales utilizados (2)	1098,52	230,689	1329,21
Alquiler de maquinaria (3)	4438,40	932,064	5370,464
Suministros (4)	2100,00	441,00	2541,00
TOTAL	17 636,92	4543,753	26 180,674

En la *Figura 6.1*, se muestra la proporción en que ha estado distribuido el coste total del proyecto, observando que el coste de mano de obra y el coste del alquiler de las maquinarias superan el 70% del coste total destinado a la realización de este proyecto.

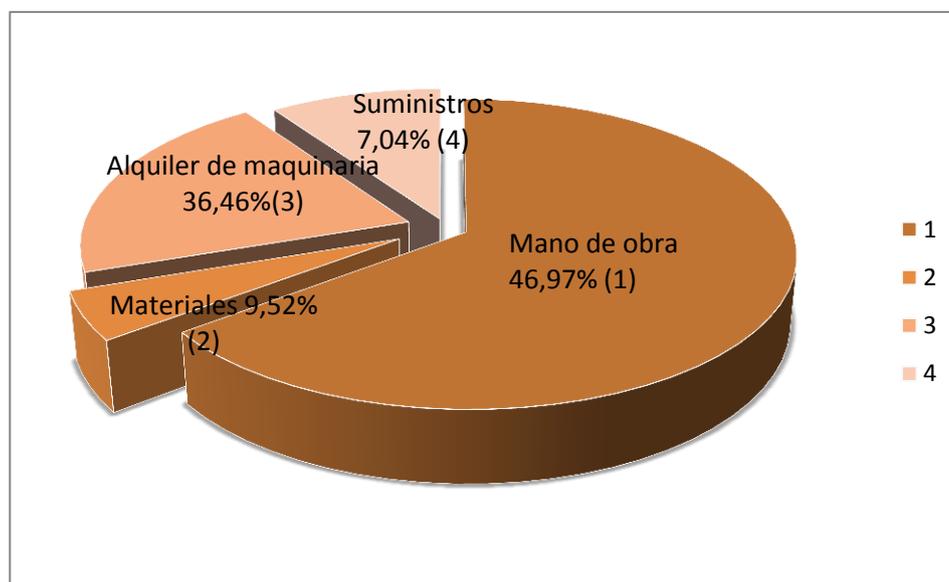


Figura 6.1 Distribución de los presupuestos.

7. PLANIFICACIÓN

Por otro lado se presenta una planificación del trabajo realizado utilizando un diagrama de Gantt.

Modo de de	Nombre de tarea	Duración	Comienzo	Fin	Predecesoras	EDT
1	Proyecto	251 días	vie 25/09/15	vie 09/09/16		1
2	Estudio previo	70 días	vie 25/09/15	jue 31/12/15		1.1
3	Reunión propuesta	1 día	vie 25/09/15	vie 25/09/15		1.1.1
4	Planificación	15 días	lun 28/09/15	vie 16/10/15	3	1.1.2
5	Investigación previa	30 días	lun 19/10/15	vie 27/11/15	4	1.1.3
6	Establecimiento de las diferentes fases	10 días	lun 30/11/15	vie 11/12/15	5	1.1.4
7	Reunión con el tutor	1 día	lun 14/12/15	lun 14/12/15	6	1.1.5
8	Elaboración de la hoja de proyecto	3 días	mar 15/12/15	jue 17/12/15	7	1.1.6
9	Estudio de los métodos a seguir en el laboratorio	9 días	vie 18/12/15	mié 30/12/15	8	1.1.7
10	Reunión tutor	1 día	jue 31/12/15	jue 31/12/15	9	1.1.8
11	Realización de la fase experimental	38 días	vie 01/01/16	mar 23/02/16	10	1.2
12	FASE 1: Obtención y caracterización de las CNF	7 días	vie 01/01/16	lun 11/01/16		1.2.1
13	FASE 2: Obtención de los nano-filamentos de plata	17 días	mar 12/01/16	mié 03/02/16	12	1.2.2
14	FASE 3: Formación y caracterización de los nanopapeles	14 días	jue 04/02/16	mar 23/02/16	13	1.2.3
15	Análisis de resultados	58 días	mié 24/02/16	vie 13/05/16	14	1.3
16	Realización de la parte teórica	50 días	lun 16/05/16	vie 22/07/16	15	1.4
17	Corrección y entrega	35 días	lun 25/07/16	vie 09/09/16	16	1.5

Figura 7.1 Planificación del proyecto (1/2).

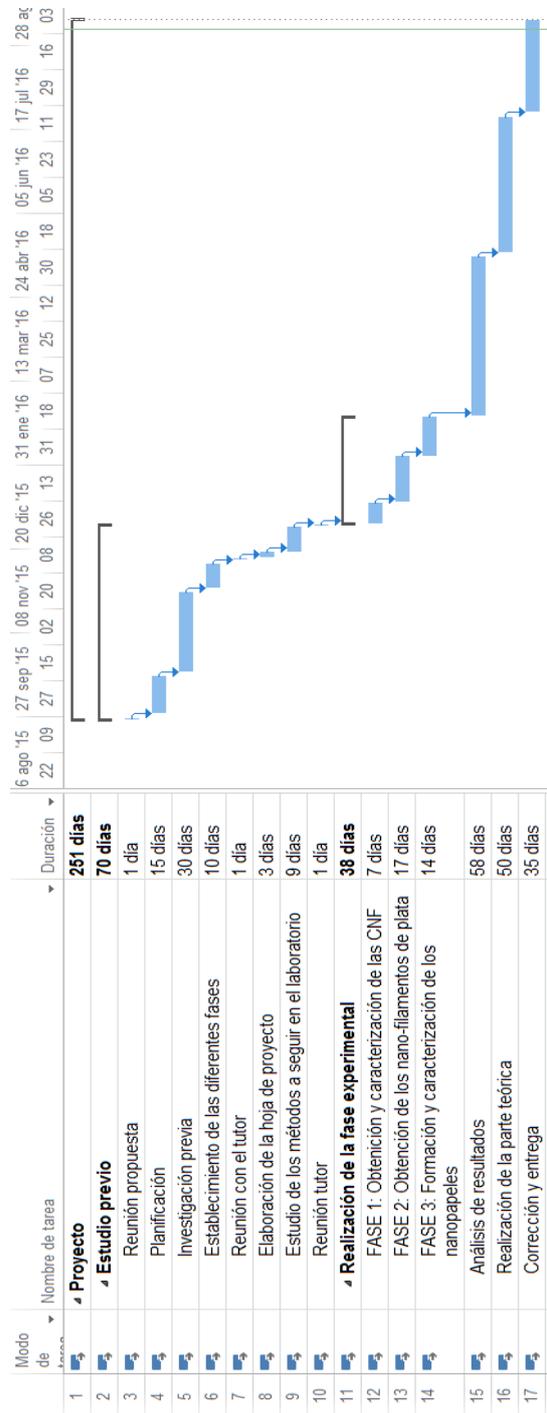


Figura 7.2 Planificación del proyecto (2/2).

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] W.T. Liu, Nanoparticles and their biological and environmental applications, *J. Biosci. Bioeng.* 102 (2006) 1–7. doi:10.1263/jbb.102.1.
- [2] B.S. Atiyeh, M. Costagliola, S.N. Hayek, S.A. Dibo, Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature, *Burns.* 33 (2007) 139–148. doi:10.1016/j.burns.2006.06.010.
- [3] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76–83. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [4] P. Dibrov, J. Dzioba, K.K. Gosink, C.C. Häse, C.C. Ha, Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag⁺ in *Vibrio cholerae* Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag²⁺ in *Vibrio cholerae*, *Society.* 46 (2002) 8–11. doi:10.1128/AAC.46.8.2668.
- [5] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1995) 6098–6098. doi:10.1021/ja955378p.
- [6] V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 83–96. doi:10.1016/j.cis.2008.09.002.
- [7] Duarte, Sintesis y Caracterizacion de Nanopartículas Magneticas Para Aplicaciones Biomedicas, (2009).
- [8] X. Chen, H.J. Schluesener, Nanosilver: A nanoprodut in medical application, *Toxicol. Lett.* 176 (2008) 1–12. doi:10.1016/j.toxlet.2007.10.004.
- [9] S. Jeon, P. Xu, N.H. Mack, L.Y. Chiang, L. Brown, H. Wang, Understanding and Controlled Growth of Silver Nanoparticles Using Oxidized N-Methylpyrrolidone as a Reducing Agent, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 36–40. doi:10.1021/jp907757u.
- [10] M. Vinoba, S.-K. Jeong, M. Bhagiyalakshmi, M. Alagar, Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide on Silver Nanoparticles Stabilized by Amine Grafted Mesoporous SBA-15, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 3668–3674. doi:10.5012/bkcs.2010.31.12.3668.
- [11] M.S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M.R. Black, J. Kong, G. Dresselhaus, *Nanowires*, (n.d.).
- [12] Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone), (n.d.).
- [13] C.H. Moran, M. Rycenga, Q. Zhang, Y. Xia, Replacement of Poly(vinyl pyrrolidone) by Thiols: A Systematic Study of Ag Nanocube Functionalization by Surface-Enhanced Raman Scattering, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 21852–21857. doi:10.1021/jp207868a.

- [14] R.J. Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase, *Chem. Commun.* (2004) 846–847. doi:10.1039/B400762J.
- [15] I. Bulu, H. Caglayan, E. Ozbay, Negative refraction and focusing of electromagnetic waves by photonic crystals, *J. Phys. Conf. Ser.* 36 (2006) 33–40. doi:10.1088/1742-6596/36/1/007.
- [16] H. Jiang, K. Moon, F. Hua, C.P. Wong, Synthesis and Thermal and Wetting Properties of Tin/Silver Alloy Nanoparticles for Low Melting Point Lead-Free Solders, (n.d.).
- [17] A. R. Bijanzadeh, A study of the surface plasmon absorption band for nanoparticles, *Int. J. Phys. Sci.* 7 (2012) 1943–1948. doi:10.5897/IJPS11.893.
- [18] M. Kang, E. Chung, S.H. Kim, S.W. Rhee, Ag nanowires prepared by a modified polyol method with 1,4-benzoquinone additives, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 3209–3212. doi:10.5012/bkcs.2014.35.11.3209.
- [19] M. Mazur, Electrochemically prepared silver nanoflakes and nanowires, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 400–403. doi:10.1016/j.elecom.2004.02.011.
- [20] J. Xu, J. Hu, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, A simple approach to the synthesis of silver nanowires by hydrothermal process in the presence of gemini surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 689–693. doi:10.1016/j.jcis.2005.12.047.
- [21] Z. Wang, J. Liu, X. Chen, J. Wan, Y. Qian, A Simple Hydrothermal Route to Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires, *Chem. - A Eur. J.* 11 (2005) 160–163. doi:10.1002/chem.200400705.
- [22] H.W. Choi, T. Zhou, M. Singh, G.E. Jabbour, Recent developments and directions in printed nanomaterials, *Nanoscale.* 7 (2015) 3338–3355. doi:10.1039/C4NR03915G.
- [23] K. Zou, X.H. Zhang, X.F. Duan, X.M. Meng, S.K. Wu, Seed-mediated synthesis of silver nanostructures and polymer/silver nanocables by UV irradiation, *J. Cryst. Growth.* 273 (2004) 285–291. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.08.016.
- [24] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, DNA-templated assembly and electrode attachment of a conductive silver wire, *DNA-Templated Assem. Electrode Attach. a Conduct. Silver Wire.* (n.d.).
- [25] Polioll, (n.d.).
- [26] S.E. Skarabalak, B.J. Willey, M. Kim, E. V. Formo, Y. Xia, On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent, (n.d.).
- [27] G. Dresselhaus, G. Samsonidze, G. Chou, H. Son, Carbon Nanotubes, (n.d.).
- [28] J.R. STONE, A. DULA, Guest Editorial, *Cambridge Q. Healthc. Ethics.* 21 (2012) 307. doi:10.1017/S0963180112000023.

- [29] M. Monge, Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas, *Investig. Quim.* (2009) 33–41.
- [30] A. Dufresne, *Nanocellulose from nature to high performance tailored materials*, De Gruyter, 2012.
- [31] I. Siró, D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose*. 17 (2010) 459–494. doi:10.1007/s10570-010-9405-y.
- [32] M.M. De Souza Lima, R. Borsali, Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 771–787. doi:10.1002/marc.200300268.
- [33] Y. Habibi, M. Mahrouz, M.R. Vignon, Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits, *Food Chem.* 115 (2009) 423–429. doi:10.1016/j.foodchem.2008.12.034.
- [34] A. O’sullivan, Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose*. 4 (1997) 173–207. doi:Chemistry and Materials Science.
- [35] S.P. Gautam, P.S. Bundela, a K. Pandey, M.K. Awasthi, S. Sarsaiya, A review on systematic study of cellulose, *J. Appl. Nat. Sci.* 2 (2010) 330–343.
- [36] J. Melorose, R. Perroy, S. Careas, Structure et Morphologie de la Cellulose, *Statew. Agric. L. Use Baseline* 2015. 1 (2015) 1–24. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [37] B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, Communications to the Editor, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12582–12583. doi:10.1016/0022-3999(83)90056-9.
- [38] I.A. Tarchevsky, G.N. Marchenko, *Cellulose: Biosynthesis and structure*, (1991). doi:10.1016/0031-9422(91)83247-I.
- [39] M.S. Baird, a C.W. O’Sullivan, B. Banks, A native cellulose microfibril model, *Cellulose*. 5 (1998) 89–111.
- [40] P.E. Marszalek, A.F. Oberhauser, Y.-P. Pang, J.M. Fernandez, Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring., *Nature*. 396 (1998) 661–664. doi:10.1038/25322.
- [41] V.I. Kovalenko, Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds, *Russ. Chem. Rev.* 79 (2010) 231–241. doi:10.1070/RC2010v079n03ABEH004065.
- [42] P. Belton, S. Tanner, N. Cartier, High-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose, *Macromolecules*. 22 (1989) 1615–1617. doi:10.1021/ma00194a019.
- [43] F.J. Kolpak, J. Blackwell, Determination of the structure of cellulose II., *Macromolecules*. 9 (1976) 273–278. doi:10.1021/ma60050a019.
- [44] P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9940–9946. doi:10.1021/ja9916254.

- [45] D. Lourdin, J. Peixinho, J. Br??ard, B. Cathala, E. Leroy, B. Duchemin, Concentration driven cocrystallisation and percolation in all-cellulose nanocomposites, *Cellulose*. 23 (2016) 529–543. doi:10.1007/s10570-015-0805-x.
- [46] Å. Östlund, A. Idström, C. Olsson, P.T. Larsson, L. Nordstierna, Modification of crystallinity and pore size distribution in coagulated cellulose films, *Cellulose*. 20 (2013) 1657–1667. doi:10.1007/s10570-013-9982-7.
- [47] W. Helbert, J. Sugiyama, S. Kimura, T. Itoh, High-resolution electron microscopy on ultrathin sections of cellulose microfibrils generated by glomerulocytes in *Polyzoa vesiculiphora*, *Protoplasma*. 203 (1998) 84–90. doi:10.1007/BF01280590.
- [48] G. Chinga-Carrasco, Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view., *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 417. doi:10.1186/1556-276X-6-417.
- [49] H. Chanzy, B. Henrissat, Unidirectional degradation of valonia cellulose microcrystals subjected to cellulase action, *FEBS Lett.* 184 (1985) 285–288. doi:10.1016/0014-5793(85)80623-2.
- [50] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation, (2009) 162–165. doi:10.1021/bm801065u.
- [51] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, 2011. doi:10.1039/c0cs00108b.
- [52] L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J.M. Kenny, Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications, *Carbohydr. Polym.* 94 (2013) 154–169. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.033.
- [53] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 343–364. doi:10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [54] L. Petersson, K. Oksman, Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2187–2196. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.010.
- [55] S. Iwamoto, A.N. Nakagaito, H. Yano, Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 89 (2007) 461–466. doi:10.1007/s00339-007-4175-6.
- [56] M. a. Hubbe, O.J. Rojas, L. a. Lucia, M. Sain, Cellulosic Nanocomposites: a Review, *BioResources*. 3 (2008) 929–980. doi:10.15376/biores.3.3.929-980.
- [57] J. George, K. V. Ramana, A.S. Bawa, Siddaramaiah, Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 48 (2011) 50–57. doi:10.1016/j.ijbiomac.2010.09.013.

- [58] H.P.S. Abdul Khalil, Y. Davoudpour, M.N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani, M. Jawaid, Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, *Carbohydr. Polym.* 99 (2014) 649–665. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
- [59] I. González, M. Alcalà, G. Chinga-Carrasco, F. Vilaseca, S. Boufi, P. Mutjé, From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties, *Cellulose*. 21 (2014) 2599–2609. doi:10.1007/s10570-014-0341-0.
- [60] W. Stelte, A.R. Sanadi, Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 11211–11219. doi:10.1021/ie9011672.
- [61] A. Lopez-Rubio, J.M. Lagaron, M. Ankerfors, T. Lindström, D. Nordqvist, A. Mattozzi, M.S. Hedenqvist, Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose, *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 718–727. doi:10.1016/j.carbpol.2006.08.008.
- [62] A. Alemdar, M. Sain, Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 557–565. doi:10.1016/j.compscitech.2007.05.044.
- [63] C. Eyholzer, N. Bordeanu, F. Lopez-Suevos, D. Rentsch, T. Zimmermann, K. Oksman, Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form, *Cellulose*. 17 (2010) 19–30. doi:10.1007/s10570-009-9372-3.
- [64] M. Alcalá, I. González, S. Boufi, F. Vilaseca, P. Mutjé, All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose, *Cellulose*. 20 (2013) 2909–2921. doi:10.1007/s10570-013-0085-2.
- [65] I. González, F. Vilaseca, M. Alcalá, M.A. Pèlach, S. Boufi, P. Mutjé, Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper, *Cellulose*. 20 (2013) 1425–1435. doi:10.1007/s10570-013-9927-1.
- [66] I. González, S. Boufi, M.A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, P. Mutjé, Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps, *BioResources*. 7 (2012) 5167–5180. doi:DOI:10.15376/biores.7.4.5167-5180.
- [67] M. Henriksson, L.A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino, Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*. 9 (2008) 1579–1585. doi:10.1021/bm800038n.
- [68] Chauhan, S. Vipul, Chakrabarti, K. Swapan, Use of Nanotechnology for High Performance Cellulosic and Papermaking Products, *Cellul. Chem. Technol.* 46 (2012) 389–400. http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=3&SID=4CmKaEmPpGnO5O7CgJC&page=2&doc=12.
- [69] I. Besbes, S. Alila, S. Boufi, Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 975–983. doi:10.1016/j.carbpol.2010.12.052.

- [70] M. Henriksson, G. Henriksson, L.A. Berglund, T. Lindström, An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434–3441. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
- [71] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, A. Isogai, Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 1992–1996. doi:10.1021/bm900414t.
- [72] T. Isogai, M. Yanagisawa, A. Isogai, Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation, *Cellulose*. 16 (2009) 117–127. doi:10.1007/s10570-008-9245-1.
- [73] K.L. Spence, R.A. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods, *Cellulose*. 18 (2011) 1097–1111. doi:10.1007/s10570-011-9533-z.
- [74] Q. Cheng, S. Wang, T.G. Rials, Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 218–224. doi:10.1016/j.compositesa.2008.11.009.
- [75] P. Chen, H. Yu, Y. Liu, W. Chen, X. Wang, M. Ouyang, Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing, *Cellulose*. 20 (2013) 149–157. doi:10.1007/s10570-012-9829-7.
- [76] W. Chen, H. Yu, Y. Liu, Y. Hai, M. Zhang, P. Chen, Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process, *Cellulose*. 18 (2011) 433–442. doi:10.1007/s10570-011-9497-z.
- [77] D. Portillo, Potencial de Nanopartículas de Plata Inmovilizadas Mediante la Técnica de Ultrasonido Recubiertas en corcho granular como Agente Microbiano, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [78] I. Jang, T. Kang, W. Cho, Y.S. Kang, S.-G. Oh, S.S. Im, Preparation of silver nanowires coated with TiO₂ using chemical binder and their applications as photoanodes in dye sensitized solar cell, *J. Phys. Chem. Solids*. 86 (2015) 122–130. doi:10.1016/j.jpcs.2015.07.005.
- [79] S. Coskun, B. Aksoy, H.E. Unalan, Supporting Information Polyol Synthesis of Silver Nanowires : An extensive parametric study, *Cryst. Growth Des.* 2 (2011) 2–5. doi:10.1021/cg200874g.
- [80] K.E. Korte, S.E. Skrabalak, Y. Xia, Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 437–441. doi:10.1039/B714072J.
- [81] Y. Ran, W. He, K. Wang, S. Ji, C. Ye, A one-step route to Ag nanowires with a

- diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000., *Chem. Commun. (Camb)*. 50 (2014) 14877–80. doi:10.1039/c4cc04698f.
- [82] M. Lay, J.A. Méndez, M. Delgado-Aguilar, K.N. Bun, F. Vilaseca, Very thin and flexible conductive nanopaper from polypyrrole and cellulose nanofibers, *Carbohydr. Polym.* Submitted (2016) 361–369. doi:10.1016/j.carbpol.2016.06.102.
- [83] Q. Tarrés, E. Saguer, M.A. Pèlach, M. Alcalà, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis, *Cellulose*. 23 (2016) 1433–1445. doi:10.1007/s10570-016-0889-y.
- [84] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing, *Nano Lett.* 2 (2002) 165–168. doi:10.1021/nl010093y.
- [85] H.H. Lara, N. V Ayala-Nuñez, L. Ixtepan-Turrent, C. Rodriguez-Padilla, Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1., *J. Nanobiotechnology*. 8 (2010) 1. doi:10.1186/1477-3155-8-1.
- [86] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 3 (2007) 95–101. doi:10.1016/j.nano.2006.12.001.
- [87] P. Turner, G. Mamo, E.N. Karlsson, Potential and utilization of thermophiles and thermostable enzymes in biorefining., *Microb. Cell Fact.* 6 (2007) 9. doi:10.1186/1475-2859-6-9.