

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE CELULOSA PARA DESARROLLAR UN MATERIAL
COMPUESTO**

Luz Adriana Delgado Ramírez

Viviana Marcela Giraldo Sierra

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2013

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE CELULOSA PARA DESARROLLAR UN MATERIAL
COMPUESTO**

Luz Adriana Delgado Ramírez

Viviana Marcela Giraldo Sierra

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química

Directora

ADRIANA RESTREPO OSORIO

Ingeniera Textil, PhD

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2013

DEDICATORIA

A nuestros padres; Luz y Carlos por su eterno e incondicional apoyo.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestros sinceros agradecimientos a la Universidad Pontificia Bolivariana, por los espacios y equipos dispuestos para el desarrollo de este trabajo y la información suministrada.

A Colciencias, por la financiación del proyecto del cual hizo parte este trabajo.

Al Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales, por acogernos y brindarnos gran parte de los elementos académicos y prácticos necesarios para esta construcción.

Damos un reconocimiento especial a Adriana Restrepo Osorio, IT, PhD directora del proyecto, por el acompañamiento, disposición, ánimo y sobre todo su paciencia durante este proceso. Además, a Carlos Andrés Bautista IQ, miembro del Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales al inicio de este proyecto, por aportar su conocimiento y experiencia al desarrollo de este trabajo.

Finalmente expresamos nuestro sincero afecto a la docente investigadora Margarita Enid Ramírez Carmona, IQ, PhD, por alentarnos durante todo nuestro proceso formativo y en especial en la terminación de este proyecto.

CONTENIDO

RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	15
1.1 GENERAL.....	15
1.2 ESPECÍFICOS.....	15
2. MARCO TEÓRICO.....	16
2.1 MATERIALES COMPUESTOS.....	16
2.1.1 Matriz	17
2.1.2 Refuerzo.....	17
2.1.3 Interfase	17
2.1.4 Clasificación materiales compuestos	18
2.2 RESINA EPÓXICA	18
2.3 CELULOSA.....	21
2.3.1 Microfibrillas de celulosa (MFC)	23
2.3.2 Materiales compuestos reforzados con celulosa.....	26
2.3.3 Modificación superficial de celulosa	27

3. MATERIALES Y MÉTODOS	29
3.1 MATERIALES	29
3.2 RESINA EPÓXICA	29
3.2.1 Agente de Curado	30
3.2.2 Celulosa	30
3.2.3 Reactivos utilizados.....	31
3.3 MÉTODOS.....	33
3.3.1 Fabricación films de microfibrillas de celulosa	33
3.3.2 Síntesis del isocianato de bloque	34
3.3.3 Modificación superficial celulosa	34
3.3.4 Elaboración de materiales compuestos.....	36
3.4 CARACTERIZACIÓN.....	37
3.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR) ..	37
3.4.2 Ángulo de contacto.....	38
3.4.3 Flexión a tres puntos	38
3.4.4 .Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	39
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	40

4.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR).....	40
4.2	ÁNGULO DE CONTACTO.....	41
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	43
4.4	FLEXIÓN A TRES PUNTOS.....	46
	CONCLUSIONES	49
	RECOMENDACIONES.....	50
	BIBLIOGRAFÍA.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades resinas epóxicas	21
Tabla 2. Clasificación estructuras celulósicas según su diámetro y longitud ..	Error!
Marcador no definido.	
Tabla 3. Características de la resina Araldite® GY 6010.....	29
Tabla 4. Características agente de curado	30
Tabla 5. Materiales compuestos elaborados	36
Tabla 6. Resultados ángulo de contacto.....	42
Tabla 7. Propiedades mecánicas materiales elaboradas.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes principales de un material compuesto	16
Figura 2. Grupo epóxido	19
Figura 3. Reacción resina epóxica - poliamina	20
Figura 4. Estructura química de la celulosa	¡Error! Marcador no definido.
Figura 5. Fuentes de obtención de celulosa	23
Figura 6. Celulosa: De la fuente a las moléculas	24
Figura 7. Micrografías AFM de microfibrillas de celulosa aisladas con KOH -5%. 26	
Figura 8. Esquema de modificación superficial de celulosa con isocianato	28
Figura 9. Micrografías reforzantes aislados a partir de raquis de banano.	31
Figura 10. Estructura TDI.....	31
Figura 11. Estructura Glicerol propoxilado	32
Figura 12. Estructura Piridina.....	32
Figura 13. Estructura Tetrahidrofurano	33
Figura 14. Diagrama montaje síntesis isocianato de bloque.....	34
Figura 15. Diagrama de flujo síntesis isocianato de bloque y tratamiento de celulosa.....	35
Figura 16. Fotografía materiales compuestos fabricados	37
Figura 17. Fotografías (a) Equipo <i>Instron 3366 Series IX/s</i> (b) Probetas	39
Figura 18. FTIR Isocianato de bloque.....	40
Figura 19. Cambio del ángulo de contacto film MFC sin tratar (a) y tratado (b)....	42
Figura 20. Micrografías SEM MFC (95X, 500X, 2500X)	44

Figura 21. Micrografías SEM Papel de Filtro Comercial (95X, 500X, 2500X).....	44
Figura 22. Micrografías SEM (2000X) (a) Material compuesto resina epóxica-MFC sin tratar (b) Resina epóxica-papel de filtro comercial sin tratar	45
Figura 23. Micrografías SEM (80X) (a) Material compuesto resina epóxica-MFC sin tratar (b) Resina epóxica-papel de filtro comercial sin tratar	46
Figura 24. Módulo de flexión para composites con diferentes contenidos de celulosa.....	47

RESUMEN

El estudio de la celulosa como material de refuerzo para resinas termoestables se ha incrementado en los últimos años debido a las características de biodegradabilidad y alta disponibilidad de este tipo de reforzante. Sin embargo, se presenta una dificultad para la elaboración de estos materiales compuestos asociada a la naturaleza hidrofílica del refuerzo; mientras que la matriz generalmente es de carácter hidrófobo. Como alternativas a esta dificultad aparecen, entre otras, la modificación química superficial del reforzante incorporando agentes que disminuyan la hidrofiliidad del refuerzo y posean grupos reactivos capaces de interactuar con la resina. Los isocianatos de bloque representan una alternativa por ser moléculas de alta reactividad que permiten las interacciones antes mencionadas.

El objetivo de este estudio es elaborar y caracterizar materiales compuestos de resina epóxica y celulosa modificada superficialmente con isocianato de bloque. Para esto, se utilizan dos fuentes celulósicas, microfibrillas de celulosa de raquis de banano y papel de filtro comercial. Ambas fuentes se modifican superficialmente con un isocianato de bloque fabricado previamente, después se elaboran materiales compuestos con 5% de celulosa, respecto a la matriz epóxica, con y sin modificación superficial.

La modificación superficial se evalúa a través de la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con dispositivo de reflectancia total (ATR-FTIR) y el ángulo de contacto, para determinar el cambio de la hidrofiliidad antes y después del tratamiento superficial. Las propiedades morfológicas y mecánicas de los materiales compuestos elaborados, se estudiaron a través de

microscopía electrónica de barrido (SEM) y flexión a tres puntos, respectivamente. Por medio de estas técnicas se observa que la modificación superficial de la celulosa disminuye la hidrofiliidad de la celulosa y la morfología del material compuesto influyen significativamente en sus propiedades mecánicas.

Palabras Claves: celulosa, resina epóxica, isocianato de bloque, modificación superficial, propiedades mecánicas y morfológicas.

INTRODUCCIÓN

Las fibras naturales se encuentran en plantas como pastos, cañas, juncos y vegetación leñosa. Se denominan fibras celulósicas, ya que su componente químico principal es la celulosa, la cual es un polímero lineal cuya estructura se basa en puentes de hidrógeno encargados de dar estabilidad a la molécula (Levoine, Desloge, & Dusfresne, 2012). Debido a las excelentes propiedades mecánicas y térmicas de la celulosa, este polímero es utilizado como reforzante en materiales compuestas de matrices poliméricas, encontrándose beneficios como la biodegradabilidad, y baja densidad de los materiales.

Los estudios de las propiedades mecánicas de la celulosa y su aplicación como reforzante en materiales compuestos con matrices termoestables, se ha incrementado en los últimos años (Pullawan, Wilkinson, & Eichhorn, 2010), pues este refuerzo da lugar a mejoras de la resistencia, la dureza y el módulo de elasticidad del material compuesto (Zafeiropoulos, Williams, & Baillie, 2004). Además, este refuerzo es generalmente más económico que los reforzantes inorgánicos con los que podría competir, (Zafeiropoulos, Williams, & Baillie, 2004). Sin embargo, debido al carácter hidrófilo de la celulosa e hidrófobo de la mayoría de matrices termoestables, hay poca adhesión en la interfase de ambos materiales, viéndose afectadas las propiedades mecánicas del material compuesto (Azizi, 2005). En este sentido, el desarrollo de una mejor compatibilidad en la interfase matriz-refuerzo, es uno de los principales objetivos de las investigaciones actuales (Gironés, y otros, 2007).

Con el fin de lograr una mejor compatibilidad en la interfase matriz-refuerzo, se puede modificar químicamente la superficie de la celulosa, para que ésta se

vuelva hidrófoba al igual que la matriz. Existen varias técnicas para realizar el cambio superficial de la celulosa, por ejemplo: la mercerización (Carrillo, Colom, Garriga, & Naik, 2002), el recubrimiento con látex, la radiación gamma, el tratamiento con silanos e isocianatos, la acetilación y los tratamiento con peróxido (Sreekala & Thomas , 2003). Los isocianatos de bloque, en particular, representan una buena alternativa por ser moléculas de alta reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos, permitiendo mejorar las interacciones antes mencionadas (Karmarkar, Chauhana, Jayant, & Manas, 2007).

En esta investigación se elaboró un material compuesto, usando como matriz resina epóxica y refuerzo celulosa modificada superficialmente con un isocianato de bloque. Para esto, se sintetizó el isocianato de bloque, con el cual se realizó la modificación superficial de celulosa de dos fuentes: films de microfibrillas de celulosa (MCF) de raquis de banano y papel de filtro comercial. Posteriormente, se elaboraron materiales compuestos con y sin modificación y se caracterizaron para evaluar sus propiedades morfológicas y mecánicas.

1. OBJETIVOS

1.1 GENERAL

Desarrollar un material compuesto empleando resina epóxica y celulosa modificada superficialmente con un isocianato de bloque

1.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar un isocianato de bloque, para modificar superficialmente celulosa.
- Elaborar un material compuesto con y sin modificación superficial de celulosa
- Caracterizar mecánica y morfológicamente los materiales compuestos fabricados

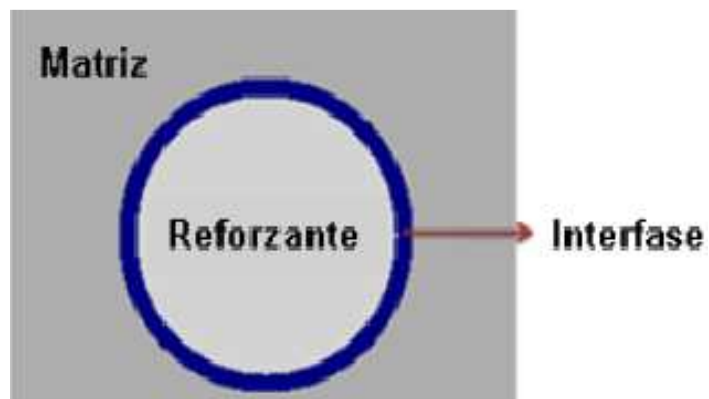
2. MARCO TEÓRICO

En esta primera parte se expondrán los aspectos teóricos del tema de estudio, para contextualizar y presentar contenidos que se discutirán en capítulos posteriores.

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

Un material compuesto es la asociación de dos o más elementos de naturaleza igual o diferente, cuyas fases pueden separarse y el resultado de sus propiedades es superior a la suma de las de cada componente; es decir, presentan sinergia (Jaramillo & Toro, 2003). En general están conformados por tres componentes principales: el reforzante que es la fase discontinua, una fase continua que es la matriz; y la interfase que es la unión entre los dos materiales (Basednjak, 2005). Un esquema de estos componentes se presenta en la Figura 1.

Figura 1. Componentes principales de un material compuesto



Fuente: Gómez, V. (2012). Trabajo de Grado, Desarrollo de un material compuesto de celulosa auto-reforzada a partir de celulosa bacterial.

2.1.1 Matriz

La matriz es la parte encargada de preservar el material compuesto de condiciones ambientales como la luz, la humedad, los microorganismos y los agentes químicos, transmitiendo los esfuerzos al reforzante, además de proporcionar el acabado superficial del material (Jaramillo & Toro, 2003).

2.1.2 Reforzante

El material de refuerzo está ubicado en el interior del material compuesto con el fin de aportarle mejoras en las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas al material (Jaramillo & Toro, 2003). Puede ser un material convencional en diversas presentaciones como son fibras, partículas, *whiskers*, escamas, entre otros (Gómez, 2012).

2.1.3 Interfase

La interfase es la unión matriz-refuerzo y juega un papel fundamental en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos. En particular, las propiedades de estos dos componentes, deben interactuar a través de la interfase, pues los esfuerzos que actúan sobre la matriz, se transmiten al refuerzo. Si se quiere aprovechar la resistencia y rigidez, éste deberá estar fuertemente unido, química, física o mecánicamente a la matriz (Derek, 1987).

Cuando la matriz es hidrófoba y el reforzante hidrófilo, o sea de naturaleza diferente, hay poca compatibilidad entre las fases, presentándose problemas de adherencia, que afectan las propiedades mecánicas del material compuesto (Jaramillo & Toro, 2003).

2.1.4 Clasificación materiales compuestos

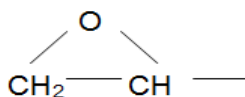
Los materiales compuestos se pueden clasificar según el tipo de matriz, en tres grupos principalmente:

- Materiales compuestos de matriz metálica: Estos materiales tienen usos principalmente para piezas aeroespaciales y motores de automoción. Poseen alta resistencia y bajo peso. Los reforzantes más utilizados en este caso, son fibras de boro, partículas de alúmina y carburo de silicio (Basendnjak, 2005).
- Materiales compuestos de matriz cerámica: Estos materiales tienen mejores propiedades mecánicas que los materiales cerámicos convencionales, especialmente en rangos de altas temperaturas. Los principales reforzantes que se utilizan con este tipo de matriz, son fibras las de carburo de silicio y óxido de aluminio (Basendnjak, 2005).
- Materiales compuestos de matriz polimérica: Son aquellos materiales en los cuales la matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra o partícula, orgánica o inorgánica. Este tipo de material tiene buenas propiedades mecánicas y resistencia a los agentes químicos. Los reforzantes más utilizados en este caso, son fibras de vidrio y carbono (Basendnjak, 2005).

2.2 RESINA EPÓXICA

La resina epóxica, hacen parte de los polímeros termoestables. Llevan su nombre por la presencia de grupos epóxido en su estructura (Billimeyer, 1975), (Figura 2).

Figura 2.Grupo epóxido

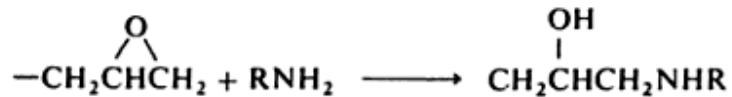


Fuente: Jaramillo, M. (2013). Trabajo de Grado, Influencia de la modificación de la resina epóxica con elastómeros para el desarrollo de materiales compuestos naturales.

La química de las resinas epóxicas está basada en la capacidad del radical epóxido para reaccionar con un amplio rango de radicales orgánicos. Las resinas son polifuncionales, en términos del grupo epóxido. Pueden estar basadas en estructuras alifáticas o aromáticas. La mayoría de las resinas utilizadas en la elaboración de materiales compuestos son aromáticas, porque se obtienen mejores propiedades mecánicas que usando resinas alifáticas (Miravete & Tsai, 1988).

Las resinas epóxicas se preparan en dos etapas: Curado y poscurado. En la primera, las resinas líquidas se convierten en sólidos duros por reacciones de adición o condensación con otros reactivos (Derek, 1987). Los reactivos más usados son las poliamidas, poliaminas, polisulfuros, urea y fenol-folmaldehído y ácidos o anhídridos de ácido (Miravete & Tsai, 1988). La reacción con las poliaminas implica la apertura del anillo epóxido para dar un enlace β -hidroxiamino, como se observa en la Figura 3. Los ácidos y los anhídridos reaccionan por medio de esterificación de los grupos hidróxilo secundarios de las resinas epóxicas al igual que con los grupos epóxido (Miravete & Tsai, 1988).

Figura 3.Reacción resina epóxica-poliamina



Fuente: Billimeyer, F. (2004) Ciencia de los polímeros 1ª Ed.

El curado puede conseguirse a temperatura ambiente, pero es normal usar un sistema de curado con calentamiento, a una o más temperaturas durante tiempos preestablecidos para alcanzar unas mejores propiedades.

La segunda etapa es el poscurado, que consiste en elevar la temperatura hasta un valor establecido por el fabricante, para completar la reacción y mejorar las propiedades del material como la resistencia a agentes químicos, la estabilidad térmica, la resistencia eléctrica y la resistencia a la humedad (Abenojar, Velasco & Martínez, 2009; & Derek, 1987).

La principal característica de las resinas epóxicas es la resistencia al calor; al contrario que los polímeros termoplásticos, no se funde al calentarse. Otras de las propiedades de las resinas epóxicas son su baja densidad, alta flexibilidad, elevadas resistencias a tracción y torsión, resistencia a la humedad y agentes químicos, además de su baja permeabilidad a los gases. En la Tabla 1 se pueden ver las propiedades de las resinas epóxicas (Derek, 1987).

Tabla 1. Propiedades resinas epóxicas

Propiedad	Unidades	Resinas epoxi
Densidad	Mg m ⁻³	1,1-1,4
Módulo de Young	GN m ⁻²	3-6
Relación de Poisson		0,38-0,4
Resistencia a tracción	MN m ⁻²	35-100
Resistencia a compresión	MN m ⁻²	100-200
Alargamiento de rotura (tracción)	%	1-6
Conductibilidad térmica	W m ⁻¹ °C ⁻¹	0,1
Coefficiente de dilatación térmica	10 ⁻⁶ °C ⁻¹	60
Temperatura de distorsión por calor	°C	50-300

Fuente: Hull, D. (2003) Materiales. Interfase fibra-matriz. 1ª Ed.

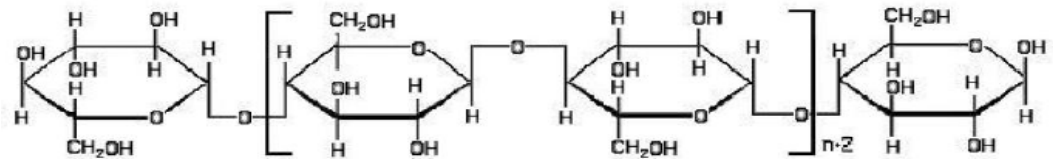
Además de su uso en la elaboración de materiales compuestos, las resinas epóxicas tienen otras aplicaciones industriales, en adhesivos, impermeabilizantes, revestimientos, aplicaciones electrónicas y en estructuras espaciales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y químicas, (Shih, 2007; Flores, y otros, 2012). También, en la industria optoelectrónica por la rápida expansión de los dispositivos electrónicos modernos que utilizan este material para su elaboración (Ifuku, y otros, 2007).

2.3 CELULOSA

La celulosa es un polímero lineal que consta de varios millones de unidades de D-glucosa unidas por enlaces tipo 1,4'-β-glicosídicas para formar moléculas de celobiosa (dos unidades de glucosa) (Mcmurry, 2011). Cada unidad estructural (β-D-glucopiranososa), contiene tres grupos hidroxilos libres, uno primario y dos secundarios como se observa en la Figura 4. La estructura se encuentra sostenida por puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares encargados de

darle estabilidad a la molécula y son responsables de insolubilidad de la celulosa tanto en agua, como en la mayoría de los solventes orgánicos (Marco Lima, Sierakowsky, Faria-Tischer, & Tischer, 2011).

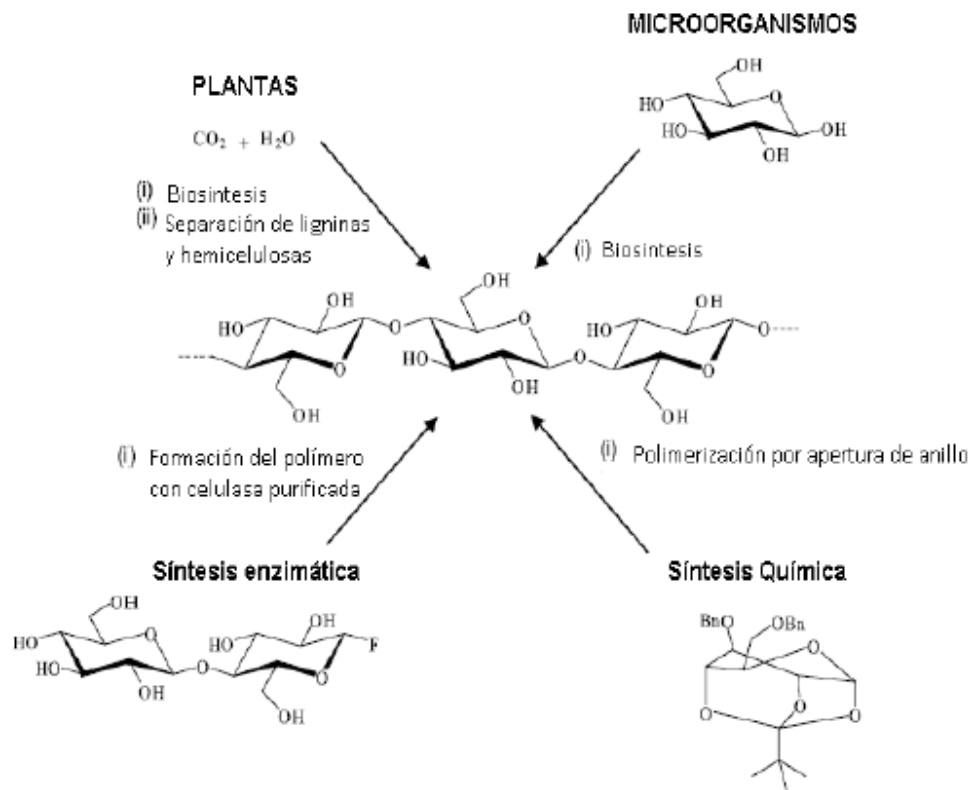
Figura 4. Estructura química de la celulosa



Fuente: Chávez, J; Martínez, S; Contreras, M & Escamilla, E. Celulosa bacteriana en *Gluconacetobacter Xylinum*: biosíntesis y aplicaciones

La celulosa se caracteriza por ser la fuente de carbono renovable más abundante de la naturaleza, es indispensable como materia prima en la industria maderera, papelera, textil, entre otras (Gómez, 2012). Las fuentes de obtención de la celulosa son: origen vegetal, ésta es la de mayor empleo y aplicación industrial en la actualidad; procedente de plantas como el algodón: el lino, yute, entre otros: Por biosíntesis: diferentes tipos de microorganismos como las algas, hongos y bacterias se encargan de producirla (Klemm , Schumannb, Udhard, & Marsch, 2001); también, vía síntesis enzimática química *in vitro* (Chávez, Martínez, Contreras, & Escamilla, 2004) (Figura 5).

Figura 5. Fuentes de obtención de celulosa



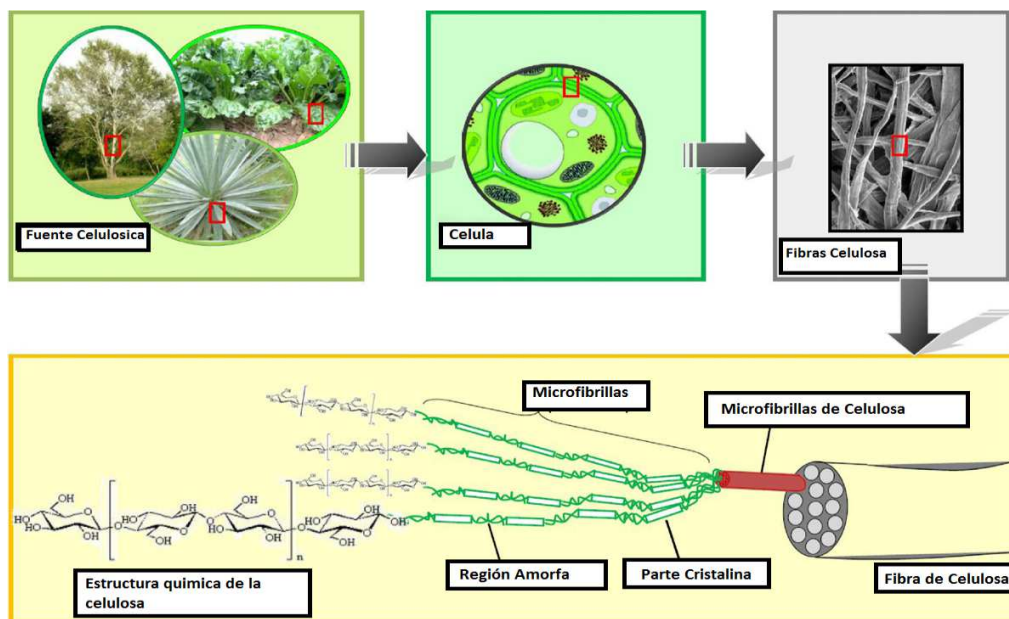
Fuente: Klemm, D; Shumann, D & Marsch, S. (2001) Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery.

2.3.1 Microfibrillas de celulosa (MFC)

Las fibras vegetales estas están constituidas entre 40-80% por celulosa, 5-25% por lignina y entre 1-12% por hemicelulosa (Hepworth & Bruce, 2000; Nakagaito & Yano, 2005). Las cadenas celulósicas y hemicelulósicas, se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas atractivas internas de los grupos hidroxilo. Dicha interacción, da las características de rigidez y dureza a los tejidos vegetales. Las microfibrillas de celulosa se han definido históricamente como la unidad más pequeña de celulosa que se puede aislar de la pared celular de las fibras vegetales (Abdul, Bhat, & Ireana, 2012) (Figura 6). En la literatura actual se

encuentran clasificaciones según diámetro y longitud de las estructuras celulósicas (Tabla 2) (Abdul, 2012).

Figura 6. Celulosa: De la fuente a las moléculas



Fuente: Levoine, N; Deslogues, I; Dufresne, A. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review.

Tabla 2. Clasificación estructuras celulósicas según su diámetro y longitud

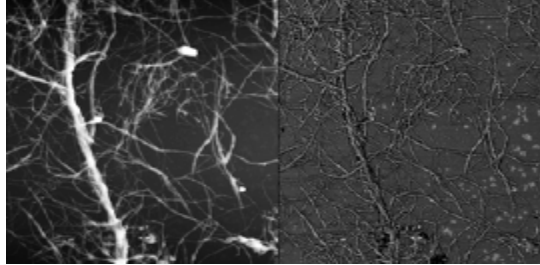
Estructura de la Celulosa	Diámetro (nm)	Longitud (nm)
Microfibrillas de celulosa (MFC)	10-40	>1000
Celulosa "whisker"	2-20	100-600
Microcristales de celulosa	>1000	>1000

Fuente: Khalili, A; Bhat, A; Yusra, I. (2012) Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review

Las MFC poseen excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Se han reportado valores de módulos de elasticidad superiores a 100 GPa, el módulo de Young (superior a 128 GPa), es mayor que el obtenido para fibras de aluminio (70 GPa) y fibras de vidrio (76 GPa). Por último, el esfuerzo a tensión está estimado en 17,8 GPa, esto es 7 veces superior a los obtenidos con el acero (Soykeabkaewa, Nishinob, & Pejjs, 2009). Los resultados mencionados se asocian a los arreglos cristalinos que predominan sobre las regiones amorfas de la celulosa (Montoya, 2009).

En las últimas décadas ha sido creciente el interés por encontrar métodos que permitan aislar las microfibrillas de fuentes celulósicas madereras y no madereras, con miras a emplearlas como reforzante en la elaboración de materiales compuestos de matrices poliméricas (De Souza & Borsali, 2004; Bhatnagar & Sain, 2005; Shih, 2007; Nakagaito & Yano, 2005). Los métodos de aislamiento de las MFC emplean principios mecánicos, químicos y biológicos, y conducen a diferentes tipos de material fibrilar, dependiendo de la materia prima vegetal y el tratamiento realizado (Levoine, y otros, 2012). En la Figura 7, se presentan imágenes de MCF de raquis de banano aisladas mecánica y químicamente con KOH al 5% (Zuluaga , y otros, 2009).

Figura 7. Micrografías AFM de microfibrillas de celulosa aisladas con KOH -5%.



Fuente: Restrepo, A; Zuluaga, R; Castro, C; Correa, N; Vélez, J & Gañán, P. (2007). Nanocomposites reforzados con microfibrillas de celulosa aisladas de paredes celulares del raquis del banano.

2.3.2 Materiales compuestos reforzados con celulosa

Debido al alto precio del crudo en los últimos años, el costo de las fibras sintéticas también ha incrementado; mientras que las fibras naturales son de bajo costo, baja densidad y biodegradables (De la Orden M. , González, Gonzále, & Martínez, 2010). Estas características; además de sus excepcionales propiedades mecánicas (Sapuan, Leenie, Harimi, & Beng, 2006), convierten la celulosa un potencial reemplazo de las fibras sintéticas en la elaboración de materiales compuestos (Roberto, Gandini, & Naceur, 2005).

Muchos investigadores han estudiado los efectos de reforzar matrices poliméricas con fuentes celulósicas (Haolong , Wang, Zhou, & Zhang, 2012). En un estudio unieron fibras de celulosa de bambú con resina epóxica logrando un incremento del 71% en la resistencia a la tracción del material compuesto, en relación a la resina (Jianga, y otros, 2013); mientras que en otro, utilizaron como matriz polipropileno y refuerzo pulpa blanqueada de eucalipto, obteniendo un incremento de esta misma propiedad en un 31,8% (De la Orden, M, y otros, 2007). Otros

investigadores reforzaron resina epóxica con MFC, consiguiendo un aumento del módulo de elasticidad del 10% (Lu, Askeland, & Dzral, 2008).

2.3.3 Modificación superficial de celulosa

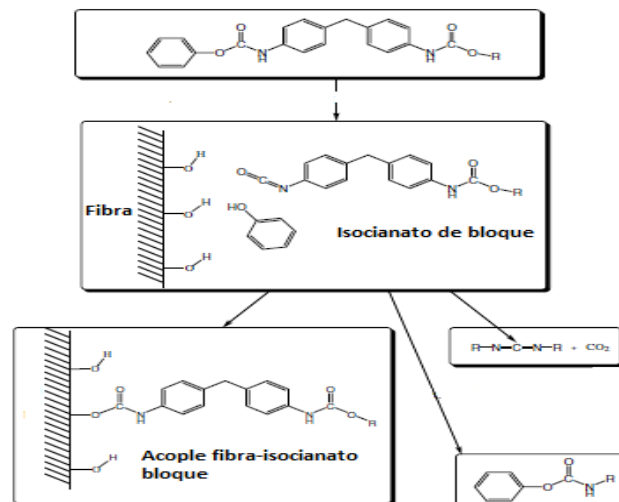
Debido a la alta absorción de humedad de la celulosa, se dificulta la unión de este refuerzo con matrices hidrófobas (Shih, Ji, San, & Fa, 2012). La modificación superficial, busca convertir la celulosa en un material hidrófobo que pueda interactuar con matrices poliméricas no polares. La modificación superficial se puede realizar a través de métodos físicos, químicos o biológicos, (Faruk, y otros, 2012; Khalia, y otros, 2013).

Los métodos físicos; no cambian la composición de la celulosa, entre ellos se encuentra el tratamiento corona y plasma (Faruky, y otros, 2012). Dentro de los métodos biológicos esta la modificación superficial por medio de enzimas, pre tratamiento con celulosa bacteriana, recubrimiento con celulosa bacteriana y tratamiento con hongos (Khalia, y otros, 2013). Los tratamientos químicos consisten en la reacción de los grupos hidroxilos de la celulosa con otro grupo funcional como los silanos, isocianatos, acetilenos, cloruros, entre otros (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012). Los isocianatos de bloque, se obtienen mediante reacciones de condensación de bases hidroxílicas (OH-R) con diisocianatos (N=C=O) (Sandler & Wolf, 1974). El grupo funcional isocianato reacciona con los grupos hidroxilo de la celulosa, formándose un enlace uretano (Figura 8) (Gironés, y otros, 2007).

Se han realizado investigaciones sobre el cambio de las propiedades mecánicas de materiales compuestos usando como matriz polipropileno y poliestireno, y

como reforzante, celulosa modificada superficialmente con isocianato de bloque (Gironés y otros; 2007; Karmarkar, y otros, 2006). En ambos casos se presentaron mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales con refuerzo tratado químicamente: el módulo de elasticidad se incrementó en un 66%, (Gironés, y otros, 2007) y la resistencia a la tracción en un 45% (Karmarkar, y otros, 2006), con referencia al material sin modificación del reforzante.

Figura 8. Esquema de modificación superficial de celulosa con isocianato



Fuente: Gironés, J; Pimienta, M & Vilaseca, F. (2008). *Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: Application to pine fiber-polypropilene composites.*

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Durante el desarrollo del presente trabajo se elaboraron materiales compuestos empleando resina epóxica y celulosa con y sin modificación superficial. En este capítulo se encuentran información de los materiales y métodos empleados.

3.1 MATERIALES

A continuación, se hace una descripción de los materiales utilizados para elaborar los materiales compuestos, sintetizar el isocianato de bloque y modificar superficialmente la celulosa.

3.2 RESINA EPÓXICA

Los materiales compuestos se elaboraron con la resina Araldite® GY 6010. Esta es una resina líquida no modificada sobre la base de bisfenol A y epiclorhidrina. En la Tabla 3 se muestran sus principales características.

Tabla 3. Características de la resina Araldite® GY 6010

CARACTERÍSTICAS	
Apariencia	Líquido ámbar
Viscosidad a 25 °C (MPa.s)	1375-1625
Punto de llama (°C)	254
Densidad (g/cm³)	1,10 ± 0,05
Peso equivalente epóxico	182

Fuente: SIGMA ALDRICH. Características de la Resina Araldite GY 6010. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/T39853>

3.2.1 Agente de Curado

Como agente de curado para la resina líquida, se empleó una amina alifática tipo trietilentetramina (TETA) HY 956. En la Tabla 4 se presentan sus principales características.

Tabla 4. Características agente de curado

CARACTERÍSTICAS	
Viscosidad a 25 °C (mPa.s)	140-210
Punto de fusión (°C)	58-62
Punto de llama (°C)	> 152
Densidad (g/cm³)	1,00 – 1,05
Peso equivalente amina	40

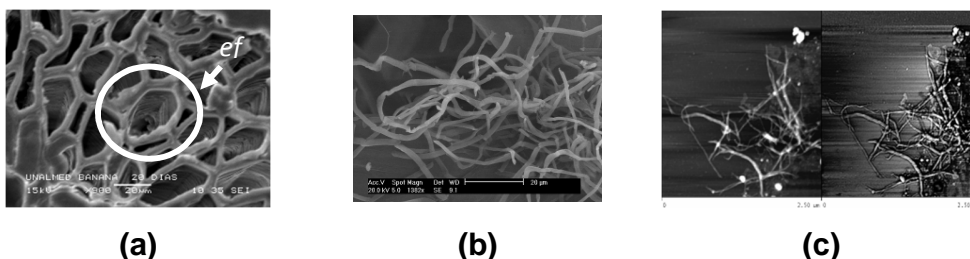
Fuente: SIGMA ALDRICH. Características del agente de curado. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/T39853>

3.2.2 Celulosa

Los materiales compuestos se elaboraron con dos fuentes celulósicas: MFC y papel de filtro. Las MFC fueron aisladas por métodos mecánicos y químicos del raquis del banano del Urabá Antioqueño. Esta metodología fue desarrollada por el Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales (GINUMA) de la Universidad Pontificia Bolivariana. Las microfibrillas celulósicas tienen con diámetros aparentes que oscilan entre 10 y 30 nm (Gañán, Zuluaga, Restrepo, Labidi, & Mondragón, 2008), (Figura 9).

Figura 9. Micrografías reforzantes aislados a partir de raquis de banano.

(a) SEM fibras elementales (ef), (b) SEM haz fibroso o fibra, (c) nanofibras AFM.



Fuente: Gañán , Zuluaga , Restrepo , Labidi , & Mondragón, (2008). Plantain fibre bundles isolated from Colombian agro-industrial residues.

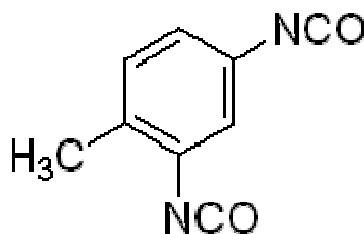
Se emplea papel de filtro liso elaborado con celulosa con alto nivel de pureza, MUNKTELL Cod. 5100963 tipo 0859. En presentación de láminas con espesor 0,15 mm, 150 g/m² y rango de retención 7–12 µm.

3.2.3 Reactivos utilizados

Para la obtención de isocianato de bloque se emplearon los siguientes reactivos:

- TDI (2, 4 diisocianato de tolueno) producido por Sigma-Aldrich, con una pureza de 96%. En la Figura 10 se muestra su estructura química.

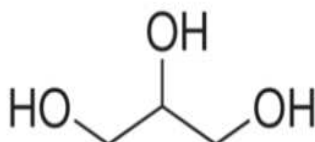
Figura 10. Estructura TDI



Fuente: SIGMA ALDRICH. Estructura TDI. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/T39853>

- Glicerol propoxilado (1, 2,3-propantriol) producido por Sigma-Aldrich, con una pureza de 99,5%. En la Figura 11 se muestra su estructura química.

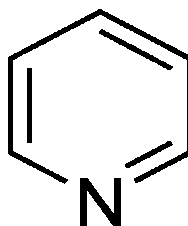
Figura 11. Estructura Glicerol propoxilado



Fuente: SIGMA ALDRICH. Estructura Glicerol Propoxilado. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/T39853>

- Piridina producida por Sigma-Aldrich, con una pureza de 98%, empleado como catalizador de la reacción. En la Figura 12 se muestra su estructura química.

Figura 12. Estructura Piridina

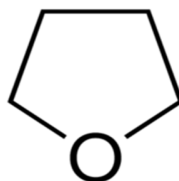


Fuente: SIGMA ALDRICH. Estructura Piridina. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/270970?lang=en®ion=CO>

- Se utilizó tetrahidrofurano (THF) producido por Sigma-Aldrich, con una pureza de 99%, como solvente para la fabricación del isocianato de bloque y para el lavado de las microfibrillas de celulosa y papel de filtro comercial,

después del tratamiento químico. En la Figura 13, se muestra su estructura química.

Figura 13. Estructura Tetrahidrofurano



Fuente: SIGMA ALDRICH. Estructura Tetrahidrofurano. Extraído de: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/401757?lang=en®ion=CO>

3.3 MÉTODOS

En esta sección se detallan los procedimientos realizados para la elaboración del material compuesto resina epóxica–celulosa, incluyendo los procesos previos: síntesis del isocianato de bloque y modificación superficial de celulosa.

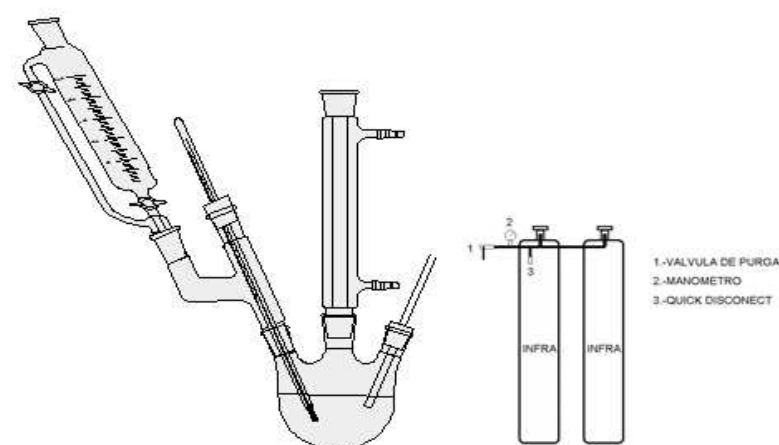
3.3.1 Fabricación films de microfibrillas de celulosa

Para la fabricación de cada film de MFC, se filtraron 1000 ml de solución acuosa de MFC con asistencia de vacío. La película formada se colocó entre placas de aluminio sujetadas por ganchos y se llevaron a un horno de convección forzada a 40 °C hasta alcanzar peso constante. Los films de MFC, se almacenaron en un recipiente herméticamente cerrado con silica gel, para mantenerlos secos hasta el momento de su uso.

3.3.2 Síntesis del isocianato de bloque

El isocianato de bloque se obtuvo por la reacción estequiometria de 2,4 diisocianato de tolueno TDI y el glicerol propoxilado, empleando como catalizador piridina, la reacción se lleva a cabo en THF, atmósfera de nitrógeno, con agitación constante y una temperatura de 45-50 °C. La reacción se realizó durante 2 h (Sandler & Wolf, 1974). El montaje se muestra en la Figura 14.

Figura 14. Diagrama montaje síntesis isocianato de bloque

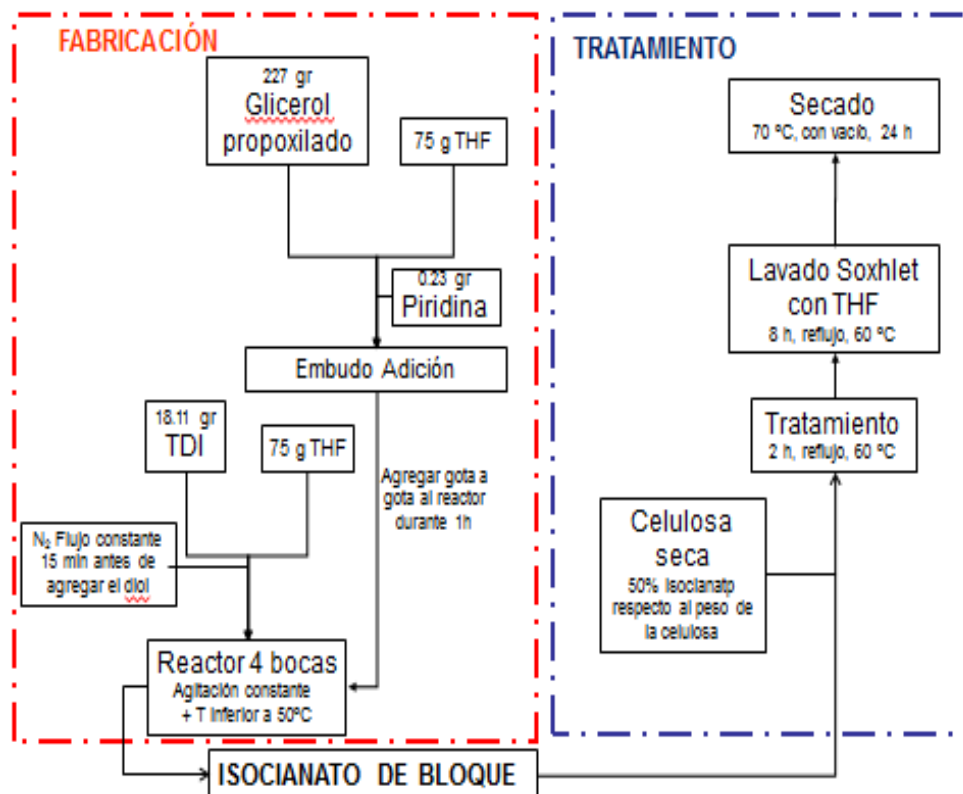


3.3.3 Modificación superficial celulosa

Sobre los films de microfibrillas de celulosa y el papel filtro comercial realizó la modificación superficial agregando 50% de isocianato de bloque disuelto en THF respecto al peso de la celulosa, en reflujo constante durante dos horas, siguiendo el procedimiento establecido en la literatura (Gironés, y otros, 2007). Posteriormente, los films de MFC y el papel de filtro, se lavaron por extracción soxhlet en THF y se secaron en estufa con sistema de vacío hasta peso constante.

En la Figura 15 se presenta el diagrama de flujo seguido para la síntesis de isocianato de bloque y tratamiento de los films de MFC y papel de filtro comercial.

Figura 15. Diagrama de flujo síntesis isocianato de bloque y tratamiento de celulosa



3.3.4 Elaboración de materiales compuestos

La matriz fue preparada con una relación de 25 partes de endurecedor por 100 de resina, el molde fue recubierto previamente con desmoldante Polimul. Los materiales compuestos se elaboraron por la técnica de laminación, la cual consistió en colocar una capa de resina; y una capa de celulosa (film de MFC o papel filtro comercial, según cada caso) hasta completar el volumen total del molde. El curado se realizó a una temperatura de 80° C durante 2 h y el poscurado a 120° C por 1 h.

La presión máxima empleada durante el proceso de curado fue de 6 psi, se hicieron varias etapas de compresión y descompresión antes de que la resina alcanzara la consistencia de gel, con el fin de reducir la presencia de aire entre las capas del material. En la Tabla 5 se observan las composiciones de los materiales compuestos elaborados y en la Figura 16, algunos de los materiales compuestos fabricados.

Tabla 5. Materiales compuestos elaborados

Material Compuesto	% Celulosa (W/W)	Fuente Celulósica
1	5%	Films MCF sin tratamiento
2	5%	Films MCF con tratamiento
3	5%	Papel filtro comercial sin tratamiento
4	5%	Papel filtro comercial con tratamiento

Figura 16. Fotografía materiales compuestos fabricados

(a) Films de celulosa.(b) Papel filtro comercial



(a)

(b)

3.4 CARACTERIZACIÓN

En esta sección se realiza una descripción de las técnicas de caracterización que se hicieron durante el estudio. Éstas, tuvieron como objetivos determinar la presencia del isocianato de bloque en las fibras celulósicas, observar el efecto de la modificación superficial sobre los films de MCF y el papel de filtro comercial. Además, determinar los cambios en las propiedades mecánicas y morfológicas de los materiales compuestos fabricados.

3.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Para verificar la obtención del isocianato de bloque se realizó espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR en un equipo Nicolet 6700 Series, equipado con un dispositivo de flexión total atenuada (ATR). Los barridos se realizaron en rango de longitud de onda de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 4 cm^{-1} . Para el análisis de los resultados se empleó el *software* OMNIC. Se hizo

suavizado, corrección ATR y de la línea base, a los espectros de las muestras estudiadas.

3.4.2 Ángulo de contacto

Esta prueba se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido, el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90°, teniendo como resultado que el líquido moja la superficie (Guilizzoni, 2011).

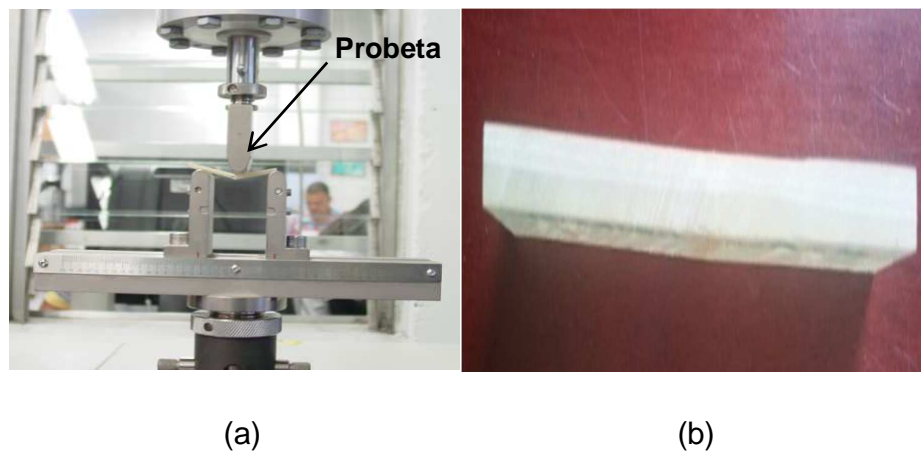
Posterior al tratamiento con el isocianato de bloque, tanto a un films de MFC, como al papel de filtro comercial, se les realizó la prueba de ángulo de contacto con el fin de evaluar el comportamiento de la celulosa en contacto con el agua. La prueba se hizo por el método de la gota en reposo, empleando como líquido de contacto 5 µL de agua desionizada en un equipo *Dataphysic Contac Angle System* con analizador de imágenes *OCA 20*.

3.4.3 Flexión a tres puntos

Se evaluaron propiedades mecánicas: módulo de elasticidad (GPa), deformación por flexión (%) y esfuerzo de flexión máximo (MPa), de la resina epóxica (Blanco) y los materiales compuestos elaborados (Tabla 5), por el método de flexión a tres puntos siguiendo la norma ASTM D790, utilizando la máquina universal de ensayos marca *Instron 3366 Series IX/s*. Los ensayos se hicieron a una velocidad de 2,5 mm/min y una distancia entre apoyos de 32 mm. Las dimensiones de las

probetas; según la norma de referencia: 11 mm de ancho y 3 mm de espesor. Se analizaron al menos 4 repeticiones por cada material fabricado. En la Figura 17 (a) se muestra el equipo utilizado y en la (b) una probeta.

Figura 17. Fotografías (a) Equipo *Instron 3366 Series IX/s* (b) Probeta



3.4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales compuestos elaborados se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite observar la homogeneidad del material compuesto, la presencia de vacíos, y el arreglo de la celulosa al interior de la resina epóxica (Qiu, Tao, Rena, & Hu, 2012). La sección transversal del corte de cada probeta fue cubierta con una capa delgada de oro. Para este ensayo se utilizó un equipo marca *JEOL JSM 5910 LV*.

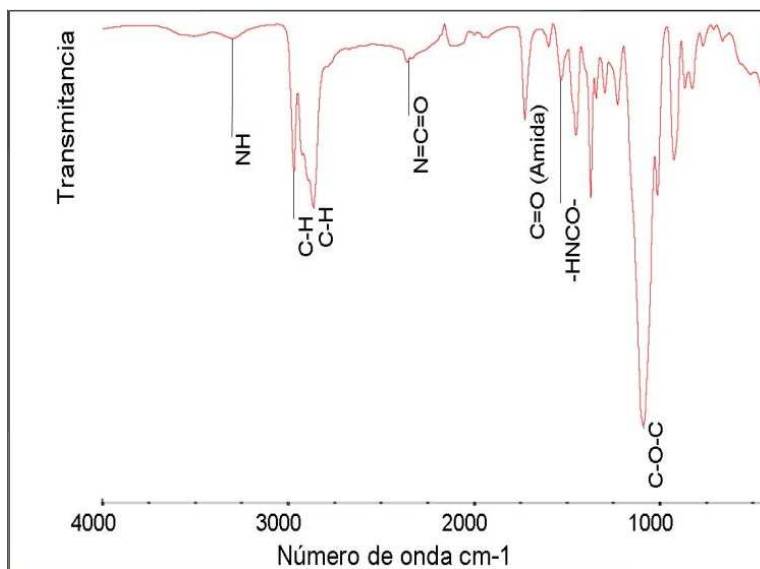
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las pruebas de caracterización que se realizaron al isocianato de bloque, a los films de celulosa y papel de filtro comercial con y sin tratamiento superficial, y finalmente a los materiales compuestos elaborados.

4.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

En la Figura 18 se puede ver el espectro obtenido para el isocianato de bloque mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

Figura 18. FTIR Isocianato de bloque



En la figura anterior, se aprecian las bandas características del isocianato de bloque. Cabe resaltar, la vibración la asignada a la extensión del grupo isocianato $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ en el número de onda 2300 cm^{-1} . También, se detectaron señales a 3301 , 1538 y 1726 cm^{-1} asociadas a los enlaces N-H , NHCO- y C=O respectivamente, que responden a los enlaces formados entre los grupos OH del glicerol propoxilado.

Estos valores coinciden con los reportados por Gironés en estudios anteriores de modificación superficial de celulosa con isocianato de bloque, (Gironés, y otros, 2007). Por otro lado, se notó la presencia de los enlaces C-H de la cadena principal del isocianato, asociados a las vibraciones en 2974 y 2861 cm^{-1} . Finalmente, en 1091 cm^{-1} se encuentra una vibración asociada al enlace C-O-C del polirol.

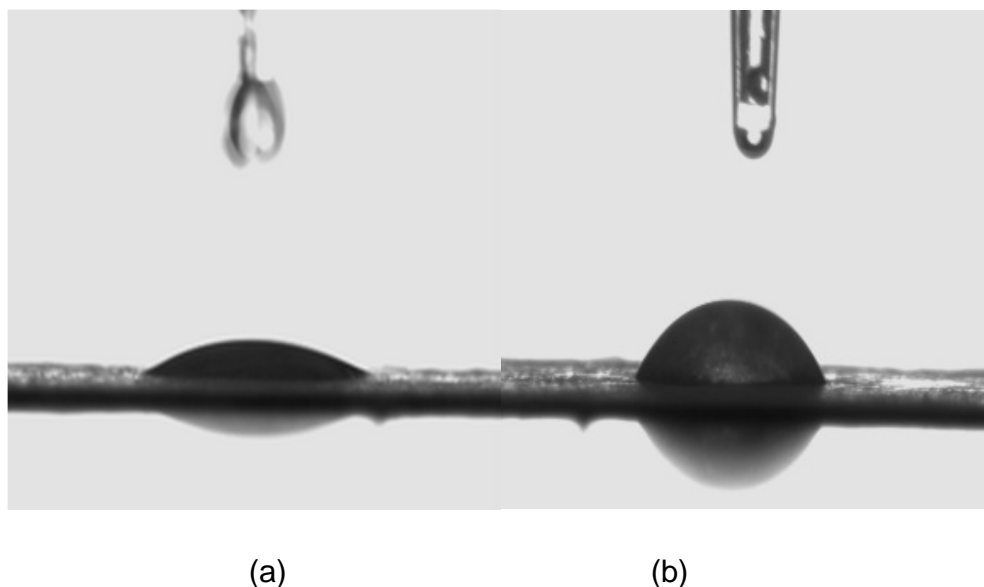
4.2 ÁNGULO DE CONTACTO

Los valores del ángulo de contacto de los films de MFC y papel de filtro comercial con y sin modificación superficial se presentan en la Tabla 6. En la Figura 19, se muestra el cambio del ángulo de contacto del films de MFC, después de ser tratado superficialmente con isocianato de bloque.

Tabla 6. Resultados ángulo de contacto

Muestra	Ángulo de contacto
Films MCF sin tratamiento	25,05 ± 2,64
Films MCF con tratamiento	54,50 ± 5,08
Papel filtro comercial sin tratamiento	28,60 ± 3,03
Papel filtro comercial con tratamiento	70,90 ± 10,40

Figura 19. Cambio del ángulo de contacto film MFC sin tratar (a) y tratado (b)



El ángulo de contacto para los films de MFC y el papel de filtro, son cercanos a los reportados para films de celulosa sin ningún tipo de modificación superficial (Alila, y otros, 2009). Estos resultados muestran un alto carácter hidrófilo, como consecuencia de la presencia de los grupos hidroxilos en la superficie de la celulosa (Guilizzoni, 2011).

El ángulo de contacto para los films de MFC tratados incrementó en un 53%; mientras que para el papel de filtro comercial aumentó un 60% (Figura 19). Esto significa una disminución del carácter hidrófilo de ambos sustratos debido a la modificación superficial de la celulosa con el isocianato de bloque (Gironés, y otros, 2007).

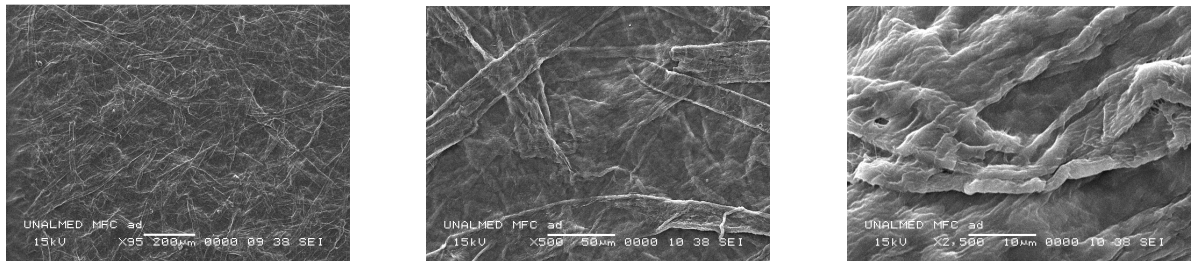
Los resultados obtenidos se encuentran dentro del rango de valores, reportado en un trabajo similar donde se trataron films de celulosa microcristalina (MCC) con un isocianato de bloque (TDI) con varias relaciones de TDI/MCC y se obtuvieron ángulos de contacto con un incremento proporcional a la cantidad de isocianato adicionado a las MCC, desde 38,5° hasta 97,9° (Qiu, y otros, 2012).

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las imágenes de SEM se presenta la morfología las microfibrillas de celulosa y papel de filtro comercial respectivamente.

En las Figura 20 (a), (b) y (c), se puede ver que la red formada por las MFC es compacta y presenta pocas diferencias en altura; mientras que la película de papel de filtro comercial Figura 21 (a), (b) y (c), tiene poros y tridimensionalidad. Esto se debe a la fuente celulósica y al proceso de fabricación de ambos reforzantes.

Figura 20. Micrografías SEM MFC (95X, 500X, 2500X)

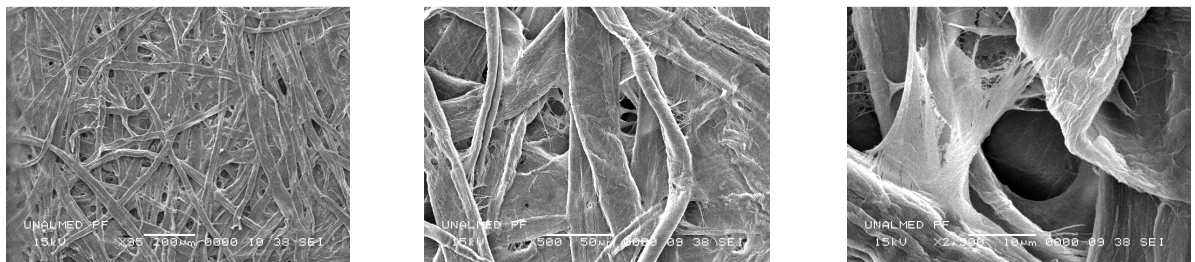


(a)

(b)

(c)

Figura 19. Micrografías SEM Papel de Filtro Comercial (95X, 500X, 2500X)



(a)

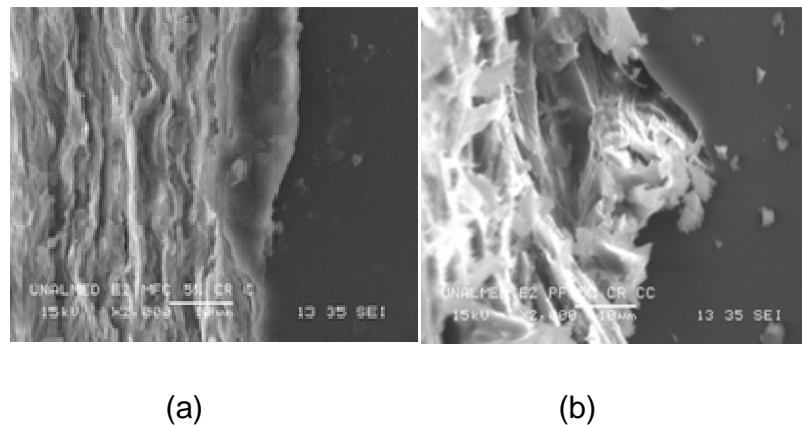
(b)

(c)

En la Figura 22 (a) se presenta la morfología de la interfase del material compuesto resina epóxica-MFC sin tratar. La celulosa se ve de color blanco (lado izquierdo de la imagen); mientras que la resina se ve de color oscuro (lado derecho de la imagen). En esta figura puede apreciarse una interfase matriz-refuerzo definida, es evidente la poca interacción entre ambos materiales debido a la baja porosidad y pocos surcos de las MFC.

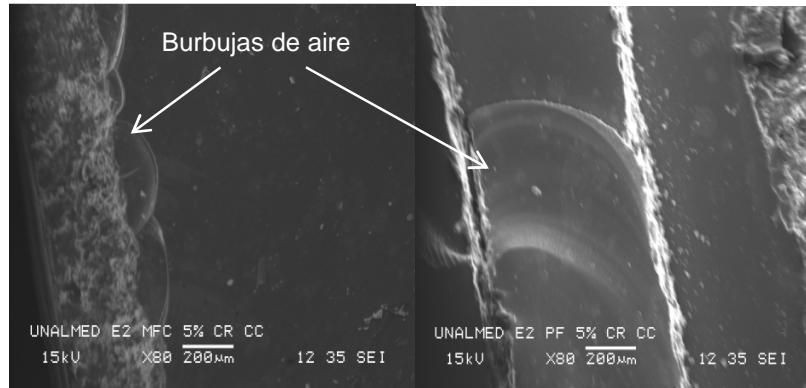
En la Figura 22 (b) se muestra la morfología de la interfase del material compuesto de resina epóxica-papel de filtro comercial sin tratar. En esta imagen se puede evidenciar una mejor la adhesión matriz-refuerzo en comparación con los materiales elaborados con MFC (Figura 22 (a)). Los espacios generados por la porosidad y tridimensionalidad del papel de filtro comercial, son ocupados por la resina epóxica.

Figura 22. Micrografías SEM (2000X) (a) Material compuesto resina epóxica-MFC sin tratar (b) Resina epóxica-papel de filtro comercial sin tratar



En la Figura 23 (a) y (b) también se muestran imágenes de materiales compuestos de resina epóxica-MFC y resina epóxica-papel de filtro comercial, sin tratar respectivamente. En ambas micrografías se puede ver la formación de burbujas de aire en regiones ricas en matriz. Los materiales compuestos fabricados con celulosa tratada también presentaron burbujas en su estructura morfológica.

Figura 20. Micrografías SEM (80X) (a) Material compuesto resina epóxica-MFC sin tratar (b) Resina epóxica-papel de filtro comercial sin tratar



(a)

(b)

4.4 FLEXIÓN A TRES PUNTOS

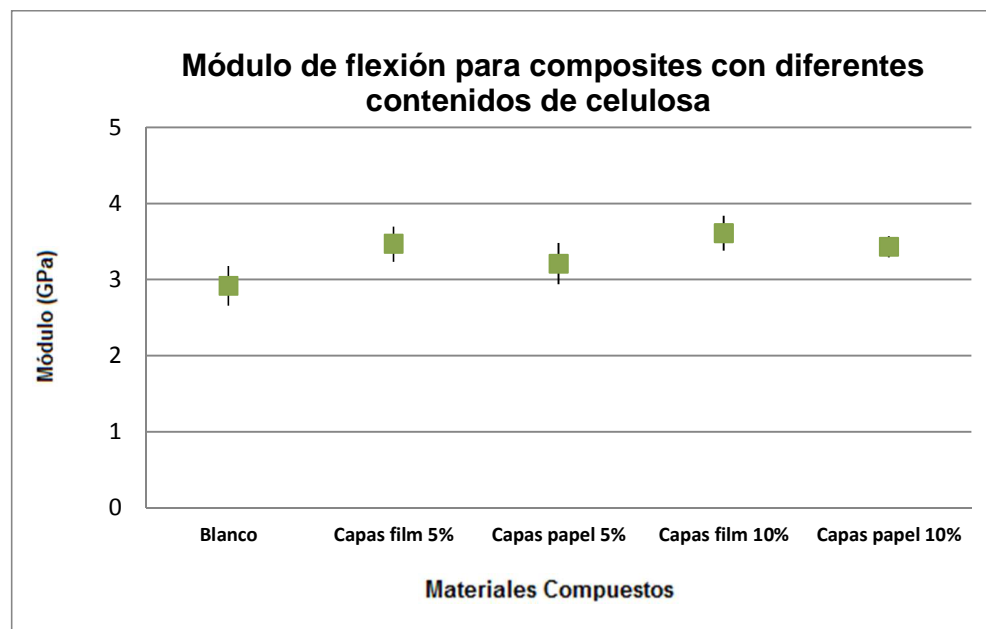
A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de flexión realizadas a la resina epóxica y a los materiales compuestos elaborados con films de MFC y papel filtro comercial, tratados y sin tratar con el isocianato de bloque sintetizado.

En la Tabla 7 se presentan los valores obtenidos de módulo de elasticidad (GPa), deformación por flexión (%) y esfuerzo de flexión máximo (MPa) para los materiales fabricados; mientras que en la Figura 25, se encuentra el Módulo de flexión para composites con diferentes contenidos de celulosa

Tabla 7. Propiedades mecánicas materiales elaboradas

Material	Módulo de elasticidad	Deformación por flexión	Esfuerzo de flexión máximo
	(GPa)	(%)	(MPa)
Resina epóxica	2,92 ± 0,26	1,09 ± 0,09	30,30 ± 2,18
Compuesto con MCF sin tratamiento	3,51 ± 0,23	1,05 ± 0,20	33,43 ± 7,10
Compuesto con MFC con tratamiento	2,55 ± 0,52	1,89 ± 0,26	27,50 ± 7,51
Compuesto con Papel filtro comercial sin tratamiento	3,21 ± 0,27	1,47 ± 0,13	41,47 ± 2,87
Compuesto con Papel filtro comercial con tratamiento	2,81 ± 0,29	1,59 ± 0,31	38,01 ± 6,59

Figura 21. Módulo de flexión para composites con diferentes contenidos de celulosa



Como se puede observar en la Tabla 7, los materiales compuestos elaborados con papel de filtro comercial, presentaron mayor resistencia a la flexión que los fabricados con films de MFC. Esto se atribuye a la buena adhesión resina epóxica-papel de filtro comercial debida la porosidad y tridimensionalidad de la película celulósica.

El módulo de elasticidad incrementó; en relación al blanco, en un 17% y 9% para los materiales compuestos elaborados con MFC y papel de filtro comercial sin modificación, respectivamente. Mientras que en los materiales compuestos elaborados con films de MCF de celulosa y papel de filtro tratados, el módulo decreció en un 15% y 4% respectivamente.

El descenso del módulo de elasticidad de los materiales compuestos con refuerzos tratados, se podría atribuir principalmente a las características morfológicas que presentaron los materiales compuestos, la presencia de burbujas de aire en los haces de las fibras y dentro de la matriz, provocaron un posible fallo de los materiales compuestos y una disminución de las propiedades mecánicas, (Kabir, 2012).

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo, a continuación se enuncian los hallazgos más relevantes:

- La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier permitió verificar la obtención del isocianato de bloque, porque se encontraron picos característicos asociados a las principales bandas de este tipo de compuestos, en especial la vibración cerca de 2300 cm^{-1} relacionada al grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$.
- Mediante la comparación del ángulo de contacto de las dos fuentes celulósicas con y sin tratamiento superficial, se evidenció que modificar superficialmente la celulosa con el isocianato de bloque disminuye el carácter hidrofílico del sustrato.
- Los materiales compuestos fabricados sin modificación superficial de celulosa; tanto de MFC como de papel de filtro comercial, mejoraron sus propiedades mecánicas; lo que no ocurrió con los materiales compuestos con tratamiento químico en el refuerzo. Esto se atribuye a la presencia de burbujas de aire en los últimos.
- En el SEM se evidenció una baja interacción entre la matriz y los films de MFC, debido a la superficie poco rugosa de esta fuente celulósica; mientras que la tridimensionalidad del papel de filtro comercial, permitió una mayor unión con la resina epóxica.

RECOMENDACIONES

Con el desarrollo de esta investigación se generaron varias recomendaciones para trabajos futuros:

- Buscar la relación óptima de isocianato de bloque-celulosa para el tratamiento superficial de la celulosa, evaluando el ángulo de contacto y las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.
- Establecer la composición óptima celulosa sin tratar y tratada-resina epóxica, evaluando las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.
- Evaluar las condiciones de curado y poscurado de los materiales y analizar los cambios morfológica de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdul, H, Bhat, A & Ireana, A. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 963-979.
- Abenojar, J., Velasco, F & Martínez, M. (2009). Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epoxi reforzada con SIC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10(3), 153-160.
- Alila, S., Ferraria, A., Bothelo, A & Boufi, S. (2009). Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N,N'-carbonyldiimidazole as activator. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 553-562.
- ASTM D 790 . *International Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Material* .
- Azizi , S, Alloin , F & Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), 93-94.

- Basednjak, A. (2005). *Conceptos Generales. En: Materiales Compuestos: procesos de fabricación de embarcaciones*. Barcelona : Ediciones UPC.
- Bhatnagar, A & Sain, M. (2005). Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *Materials Science, Composites*, 24(12), 1259-1268.
- Billimeyer, F. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Reverté.
- Carrillo, F, Colom, X, Garriga, A & Naik, M. (2002). Efectos del mercerizado en las propiedades mecánicas de hilos de fibras celulósicas regeneradoras obtenidas por hiladura en óxido de N- metilmorfolina. *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*. (págs. 883-884). Gandia: Departamento de Ingeniería, EUETIT-UPC, Colom.
- Chávez, J, Martínez, S, Contreras, M & Escamilla, E. (2004). Celulosa bacteriana en *GluconacetobacterXylinum*: Biosíntesis y Aplicaciones. *Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 7(1), 18-25.
- De la Orden, M, González, C, González, M& Martínez, J. (2007). Novel polypropylene–cellulose composites using polyethylenimine as coupling

agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(9), 2005-2012.

De la Orden, M, González, M, González, J & Martínez, J. (2010). Effect of different coupling agents on the browning of cellulose–polypropylene composites during melt processing. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 201-206.

De Souza, M, & Borsali, R. (2004). Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecules: Rapid Commun*, 25(7), 771-787.

Derek, H. (1987). *Materiales: Interfase fibra matriz*. Barcelona: Reverté.

Fakirov, S, Bhattacharyya, D & Shields, R. (2008). Nanofibril reinforced composites from polymer blends. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 2-8.

Faruk, O, Bledzki, A, Hans, P & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552–1596.

- Floresa, M, Fernández, X, Morancho, J, Serra, Á & Ramis, J. (2012). Ytterbium triflate as a new catalyst on the curing of epoxy–isocyanate based thermosets. *Thermochimica Acta*, 543, 188-196.
- Gañán, P, Zuluaga, R, Restrepo, A, Labidi, J & Mondragón , I. (2008). Plantain fibre bundles isolated from Colombian agro-industrial residues. *Bioresource Technology*, 99(3), 486-491.
- George, J., Ivens, J & Verpoest, I. (1999). Mechanical properties of flax fiber reinforced epoxy composites. *Macromol Mater Eng*, 272, 5-41.
- Gironés, J, Pimenta, M, Vilaseca, F, Carvalho, A, Mutjé, P & Curvelo, A. (2007). Blocked isocyanates as coupling agents for cellulose-based composites. *Carbohydrate Polymers*, 68(3), 537-543.
- Gómez, V.(2012). *Desarrollo de un material compuesto por celulosa autoreforzada a partir de celulosa bacterial*.Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana .
- Guilizzoni, M. (2011). Drop shape visualization and contact angle measurement on curved surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(1), 230-236.

- Haolong, B, Wang, X, Zhou, Y& Zhang, L. (2012). Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nanocrystalline cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(3), 250-257.
- Hepworth, D& Bruce, D. (2000). The mechanical properties of a composite manufactured from non-fibrous vegetable tissue and PVA. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(3), 283-285.
- Ifuku, S, Nogi, M, Abe, K, Handa, K, Nakatsubo, F & Yano, H. (2007). Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS. *Biomolecules*, 8(6), 1973-1978.
- Jaramillo, M & Toro, L. (2003). *Influencia de la modificación de la resina epóxica con elastómeros para el desarrollo de materiales compuestos naturales*. Medellín : Universidad Pontificia Bolivariana .
- Jianga, M, Jiangb, Z, Hui, D, Lu, T, Zeyong, W& Zhou, Z. (2013). Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 51(1), 28-34.

- Kabir , M, Wang, H, Lau, K & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant based natural fiber reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892.
- Kalia, S, Thakurc, K, Celli, A, Kiecheld, M & Schauer, C. (2013). Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 97-112.
- Karmarkar, A, Chauhana, S. , Jayant, M& Manas, C. (2007). Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2), 227-233.
- Klemm, D., Schumannb, D, Udhard, U & Marsch, S. (2001). Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1561–1603.

- Levoine, N., Desloges, I & Dufresne, A. (2012). Microfibrillated cellulose. Its barrier properties and applications in cellulosic materials. *A review. Carbohydrate polymers*, 90, 735-764.
- Lu, J, Askeland, P & Dzral, L. (2008). Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer*, 49(5), 1285-1296.
- Marco Lima, G, Sierakowsky, M, Faria-Tischer, P & Tischer, A. (2011). Characterisation of bacterial cellulose partly acetylated by dimethylacetamide/lithium chloride. *Materials Science and Engineering: C*, 31(2), 190-197.
- Mcmurry, J. (2011). *Química Orgánica* (5 ed.). International Thomson.
- Miravete, A& Tsai, S. (1988). *Desarrollo y análisis de materiales compuestos*. Barcelona: Reverté.
- Montoya, U. (2009). *Aprovechamiento de residuos agroindustriales en la obtención de un composite a partir de celulosa extraída de la vena central de la hoja de plátano*. Medellín : Universidad Pontificia Bolivariana.

- Nakagaito, A & Yano, H. (2005). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Materials, Science and Processings*, 80(1), 155-159.
- Pasquini, D, Naceur, M, Gandini, A & Da Silva, A. (2006). Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(1), 79-83.
- Pullawan, T, Wilkinson, A & Eichhorn, A. (2010). Discrimination of matrix–fibre interactions in all-cellulose nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 70(16), 2325-2330.
- Qiu, X., Tao, S, Rena, X & Hu, S. (2012). Modified cellulose films with controlled permeability and biodegradability by crosslinking with toluene diisocyanate under homogeneous conditions. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1272–1280.
- Roberto, V, Gandini, A & Naceur, M. (2005). Heterogeneous Chemical Modification of Cellulose for Composite Materials. *Materials Science, Composites*, 107-113.

- Sandler, S & Wolf, K. (1974). *Polymer Syntheses* (Vol. 1). New York: Academic Press.
- Sapuan, S, Leenie, A., Harimi, M & Beng , Y. (2006). Mechanical properties of woven banana fibre reinforced epoxy composites. *Materials & Design*, 27(8), 689-693.
- Shih, Y., Ji, X, San, C & Fa, C. (2012). Plant fibers and wasted fiber/epoxy green composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2817–2821.
- Shih, Y. (2007). Mechanical and thermal properties of waste water bamboo husk fiber reinforced epoxy composites. *Materials Science and Engineering: A*, 445(16), 289-295.
- Soykeabkaewa, N, Nishinob, T & Pejjs, T. (2009). All-cellulose composites of regenerated cellulose fibres by surface selective dissolution. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(4), 321-328.
- Sreekala, M & Thomas, S. (2003). Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, 63(6), 861-869.

Zafeiropoulos, N, Williams, D & Baillie. (2004). Engineering and characterisation of the interface in XaxWbre/ polypropylene composite materials, Part 1: development and investigation of surface treatments. *Composites: Part A.*, 33, 1083-1093.

Zuluaga, R, Putaux, J, Cruz, J, Vélez, J, Mondragon, I, & Gañán, P. (2009). Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 51-59.