

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



“OBTENCIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS A PARTIR DE ALCOHOL
POLIVINÍLICO, FIBRA DE CELULOSA Y NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ZINC PARA LA EVALUACIÓN DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.”

TESIS QUE PRESENTA:

MARISOL VILLANUEVA COVA

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

DR. GUSTAVO LÓPEZ TÉLLEZ
DR. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

2022.

ÍNDICE

Índice de figuras.....	3
Glosario	4
RESUMEN.....	5
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	6
1.1 INTRODUCCIÓN.....	6
1.1.1 Materiales con memoria de forma	6
1.1.2 Breve historia de los materiales inteligentes.....	8
1.1.3 Mecanismo del efecto de memoria de forma.....	9
1.1.4 Clasificación de los materiales con memoria de forma.	11
1.1.4.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA).....	12
1.1.4.2 Polímeros con memoria de forma (SMP).....	15
1.1.4.3 Cerámicos con memoria de forma (SMC).....	20
1.1.4.4 Compositos con memoria de forma (SMC)	22
1.1.4.5 Híbridos con memoria de forma (SMH)	24
1.1.5 Alcohol polivinílico (PVA)	28
1.1.6 Fibra.	31
1.1.7 Nanopartículas de óxido de zinc	33
1.1.8 Evaluación del efecto de memoria de forma.....	34
1.1.9 Planteamiento del problema	36
1.1.10 Hipótesis y Objetivos.....	37
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	38
2.1 Procedimiento.....	38
2.2.1 Preparación de las películas de memoria de forma.....	39
Obtención del blanco.....	39
Obtención de las películas PVA-NP's ZnO 3%- FC (X wt%).....	41
Obtención del material híbrido PVA + NP's ZnO 3 % + FC (X%).....	42
2.2.2 Evaluación del efecto de memoria de forma.....	43
CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	45
3.1 Calorimetría diferencial de barrido / Análisis termogravimétrico DSC/TGA).....	45
3.1.1 Equipo	47
3.1.2 Preparación de la muestra	48
3.2 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	49

3.2.1 Equipo	50
3.2.2 Preparación de la muestra	50
3.3 Microscopia electrónica de barrido/Análisis Elemental (SEM/EDS)	51
3.3.1 Equipo	53
3.3.2 Preparación de la muestra	53
3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	54
3.4.1 Equipo	55
3.4.2 Preparación de la muestra	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	57
4.1. Discusión	57
4.2 Conclusiones	59
IBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS	65
SEM-EDS	65
XPS	67
FTIR	69
DSC-TGA	72
Comportamiento de memoria de forma	75

Índice de figuras

Figura 1. Efecto de memoria de forma.	10
Figura 2. Clasificación de los materiales con memoria de forma.	11
Figura 3. Representación esquemática del mecanismo del efecto de memoria de forma de las aleaciones basadas en la transformación a la fase martensita.	13
Figura 4. Concepto del funcionamiento de una grapa.	14
Figura 5. Ilustración del mecanismo de SME de termo respuestas del SMP. a) duro a baja temperatura; b) fácilmente deformado a alta temperatura; c) duro de nuevo después de enfriar; d) temporalmente deformado después de eliminar el esfuerzo de deformación. [12].	16
Figura 6. Esquema del mecanismo molecular del SME en los polímeros.[13]	17
Figura 7. Sutura de cierre de herida con material degradable, aplicado a un animal. De izquierda a derecha se observa el incremento de la contracción de la sutura a diferentes temperaturas.[9]	19
Figura 8. Estructura cristalina de la Zirconia (A) cubica, (B) tetragonal, (C) monoclinica.	21
Figura 9. Formación de los materiales híbridos con memoria de forma.[5]	24
Figura 10. Comportamiento del SME del PVA/X% fibroína de seda inmerso en agua. [11].	27
Figura 11. Comportamiento molecular del SME del PVA y PVA/ fibroína de seda inmerso en agua y después secado.[32].	27
Figura 12. Reacción de la obtención del PVA.	28
Figura 13. Fórmula de la estructura del alcohol polivinilo (PVA)	29
Figura 14. Estructura de la cadena de celulosa.	32
Figura 15. Procedimiento para evaluar del efecto de memoria de forma.	34
Figura 16. Procedimiento para la obtención de las películas.	38
Figura 17. Esquema de procedimiento de la preparación de las películas.	40
Figura 18. Formación de película formada de PVA.	41
Figura 19. Obtención de las películas.	42
Figura 20. Esquema de combinación para la preparación de las películas.	44
Figura 21. Representación del termograma de análisis de DSC.	46
Figura 22. Termograma de análisis de TGA.	47
Figura 23. Equipo de análisis de TGA-DSC.	48
Figura 24. Equipo de análisis de FTIR.	50
Figura 25. Construcción del SEM.	52
Figura 26. Microscopio electrónico de barrido - Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X para análisis elemental y mapeo químico.	53
Figura 27. Esquema del proceso del XPS.	55
Figura 28. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.	56

Glosario

FC.	Fibra de celulosa	MPVA.	Muestra de alcohol polivinílico
NP's.	Nanopartículas	MN0.	Muestras de NP's ZnO
PLA.	Ácido poliláctico	MN1.	Muestra de NP's ZnO al 1%
PNC.	Nanocompuestos poliméricos	MN2.	Muestra de NP's ZnO al 2%
PU.	Poliuretano	MN3.	Muestra de NP's ZnO al 3%
PVA.	Alcohol polivinílico	MF0.	Muestras de fibra de celulosa
SMM.	Materiales con memoria de forma.	MF1.	Muestra de fibra de celulosa al 1%
SME.	Efecto de memoria de forma.	MF2.	Muestra de fibra de celulosa al 5%
SMA.	Aleaciones con memoria de forma.	MF3.	Muestra de fibra de celulosa al 10%
SMP.	Polímeros con memoria de forma.	MNF0.	Muestras del material híbrido (PVA+ NP's ZnO3% + FC X%)
SMPC.	Compuestos poliméricos	MNF1.	Muestra del material híbrido (PVA+ NP's ZnO3% + FC 1%)
SMC.	Compositos con memoria de forma.	MNF2.	Muestras del material híbrido (PVA+ NP's ZnO3% + FC 5%)
SMc.	Cerámicos con memoria de forma	MNF3.	Muestras del material híbrido (PVA+ NP's ZnO3% + FC 10%)
SMPNC.	Nanocompuestos poliméricos con memoria de forma	ZnO2.	Zirconia
SMH.	Híbridos con memoria de forma.		
TME.	Efecto de memoria de forma inducida por temperatura.		
T_g.	Temperatura de transición vítrea.		
T_{trans}	Temperatura de transición.		
UV.	Radiación Ultravioleta		
ZnO.	Óxido de Zinc		

RESUMEN

Dentro de los llamados materiales inteligentes existen los materiales con memoria de forma (SMM), los cuales modifican su forma de acuerdo a un estímulo externo, como puede ser temperatura, pH, corriente eléctrica, solvente entre otros, existen aplicaciones actuales en la biomedicina, industria aeroespacial, censado, etc. Sin embargo, muchos de ellos utilizan materiales que no son biodegradables, son difíciles de procesar o de obtener, lo que los hace costosos, incluso tóxicos para el medio ambiente u organismos vivos. En este trabajo fue posible obtener un material que presentó el efecto de memoria de forma, a partir de un método de fabricación muy sencillo que consistió en una mezcla física y usando materiales de fácil acceso, biodegradables, de bajo costo y no tóxicos, que incluyeron al alcohol polivinílico (PVA) como dominio elástico, fibra de celulosa como el dominio rígido y nanopartículas de ZnO para evitar la degradación bacteriana y/o fúngica de los componentes. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por XPS, SEM, EDS, FTIR para analizar posibles interacciones entre los componentes y la naturaleza de la mezcla. El efecto de memoria de forma, fue evaluado en base al porcentaje y tiempo de recuperación, obteniendo resultados que nos permiten concluir que el material obtenido si presenta el efecto de memoria de forma.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN.

1.1.1 Materiales con memoria de forma

Los materiales con memoria de forma (SMM) por sus siglas en inglés *Shape Memory Materials*, son conocidos o nombrados como materiales inteligentes, ya que se pueden programar en una configuración temporal y luego recuperar la forma original (o permanente) mediante un estímulo externo, por ejemplo: cambio de temperatura, pH, contacto con agua o algún otro disolvente, campo eléctrico, campo magnético, etc. éste fenómeno se conoce como el efecto de memoria de forma (SME) siendo la característica que tienen todos los SMM y el proceso al que se llegue a someter puede alterar alguna propiedad ya sea física o química del material.

Existen diferentes estímulos que son necesarios para obtener una forma programada y que puedan regresar a su forma original, siendo estos elegidos adecuadamente de acuerdo al diseño del material y la aplicación que se requiera. Se clasifican de la siguiente manera:

- Físicos (temperatura, electricidad, magnetismo)[1]
- Luz (UV y luz infrarroja)[2]
- Químicos (humedad, contacto con disolventes y cambio de pH)[3].

En el caso de los estímulos físicos como lo es la temperatura, puede llegarse a dar por calentamiento directo o indirecto en donde la energía química, eléctrica, óptica, acústica o magnética se puede convertir en energía térmica, cambio en pH, luz o exposición a solventes.

Dentro de los SMM destacan diferentes tipos de materiales que muestran buenos resultados al SME, sin embargo, unos presentan mejor respuesta de acuerdo al

material y al estímulo aplicado, un mejor costo de producción, biodegradabilidad, etc. Debido a las diversas características dentro de estos materiales inteligentes se destacan en su interés los materiales compuestos e híbridos, ya que estos son sencillos de fabricar y con propiedades hechas a la medida con base a las propiedades individuales de cada componente, esto se debe gracias a que no existe ninguna interacción química entre los materiales lo que hace predecible sus propiedades.

En los materiales híbridos no existe limitación por el tipo de constituyente que se desea elegir como matriz, sin embargo, por las propiedades que presenta el PVA se vuelve demasiado atractivo debido a su no toxicidad, biocompatibilidad, fácil procesabilidad, sin embargo, para mejorar las propiedades mecánicas se adiciona otro constituyente, siendo las fibras de celulosa, lo que le dará el reforzamiento a la matriz polimérica, una ventaja adicional de ambos componentes es que son biodegradables lo cual permite que tenga un impacto minúsculo en el medio ambiente, ya que ahora en día existen grandes problemas ambientales, por lo que es necesario crear materiales sustentables, y debido a ello, se crea una desventaja de estos materiales ya que son susceptibles de ser atacados por microorganismo por lo cual es necesario sumar otro constituyente que contrarreste este efecto, por lo cual se eligieron las NP's ZnO, siendo este un buen agente antimicrobiano.

Con base a lo anterior en este trabajo de investigación se propone la obtención de SMM a partir del alcohol polivinílico, fibra de celulosa y NP's ZnO.

1.1.2 Breve historia de los materiales inteligentes.

Los materiales inteligentes comenzaron a adquirir su gran importancia cuando se observó el efecto de memoria de forma en dos materiales, esto fue descubierto en la década de 1930 por Arne Olander [4] con la aleación de oro y cadmio (AuCd) el cual por su superplasticidad desencadenó una deformación macroscópica pero su interés fue reflejado hasta la década de 1971, donde el efecto de memoria de forma adquirió mayor atención, con la aleación casi equimolar de níquel (Ni) y titanio (Ti), la cual fue descubierta en U.S.A en Naval Ordnance Laboratory (NOL) por William Buehler y sus colegas [5], generando su acrónimo como Ni-Ti-NOL, dicho material reportó excelentes propiedades en su SME, a partir de ahí se originaron diversas investigaciones y desarrollos de nuevos materiales que han surgido, generando grandes aplicaciones como la electrónica, aeroespacial, textil, ingeniería, biomedicina, farmacéutica etc.[6].

En las aleaciones metálicas se tienen transiciones térmicas reversibles entre las dos fases cristalinas características: la fase martensítica de baja temperatura (la más suave y blanda) y la fase austenítica de alta temperatura (fase dura, resistente), [6] siendo este mecanismo contrario a los polímeros con memoria de forma.

Dichos descubrimientos abrieron caminos a la ciencia, mostrando que el efecto no era únicamente por la combinación de nuevas aleaciones, sino que también existían diversos materiales que aportaban diferentes capacidades de memoria de forma, observando diversas afectaciones, estímulos y comportamientos en su SME, permitiendo generar nuevos materiales y teniendo mayores ventajas que los anteriores, pudiendo crear nuevas y mejores aplicaciones.

Fue así como aproximadamente en la década de 1990 los polímeros con memoria de forma (SMP) tomaron interés debido a que investigaciones mostraron el SME, teniendo este material ventajas superiores a los SMA pudiendo ajustar sus

propiedades fácilmente, así como responder a diferentes estímulos, siendo el de mayor importancia el inducido térmicamente.[8]

1.1.3 Mecanismo del efecto de memoria de forma

El mecanismo de memoria de forma en el caso de los SMP es considerado como un fenómeno entrópico ya que su mecanismo se debe a que una vez que se eleva la temperatura por arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g) tiene un comportamiento viscoelástico, en esta etapa aumenta la entropía, ya que las moléculas son más fáciles de moverse, por lo tanto, hace que el polímero sea más manipulable por lo que puede ser deformado a una forma temporal (inestable) deseada por el estrés externo, una vez teniendo esa forma programada, el material se tendrá que someter a un enfriamiento $< T_g$, ya que, una vez que se provoca la disminución de la temperatura, se bloquean los movimientos de las cadenas dando como resultado la forma programada, teniendo un almacenamiento de energía con una gran tensión interna en su forma programada, (Ver fig. 1) la cual, será la que impulsa a regresar a su forma inicial una vez que se aplique nuevamente el estímulo térmico, reblandeciendo la estructura entrecruzada del material provocando la liberación de la energía de tensión o la energía almacenada, teniendo como resultado la recuperación de las cadenas moleculares a la forma original o permanente, permitiendo que tengan nuevamente movilidad regresando a su estado de menor energía (entropía más alta), obteniendo la forma original y completando el ciclo del SME. [8].

El tiempo en el que se lleva a cabo el mecanismo SME depende de diversos factores tales como las propiedades del material, las condiciones experimentales o la geometría molecular [9].

Actualmente hay varios grupos de investigadores como Kaojin Wang y sus colaboradores[10], quienes muestran el progreso de la clasificación de SMP de

acuerdo al número de transiciones de memoria de forma inducidas térmicamente, clasificándolas de la siguiente manera:

- (1W-SMPs)-Unidireccional. Se refiere a materiales que son capaces de cambiar su forma de una forma temporal a una forma permanente de manera irreversible.
- (2W-SMPs)-Bidireccional. Materiales que son capaces de variar reversiblemente entre dos formas distintas bajo dos estímulos externos del mismo tipo o diferentes[11].
- (Triple o múltiples). Los materiales pueden cambiar por dos o más formas para que ocurra esto es necesario que existan más de dos T_g en un amplio rango. [5]

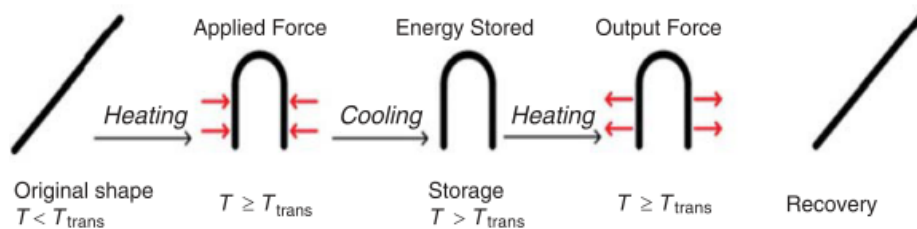


Figura 1. Efecto de memoria de forma.

1.1.4 Clasificación de los materiales con memoria de forma.

La clasificación de los materiales con memoria de forma, por sus siglas en inglés *Shape Memory Materials* (SMM) de acuerdo a lo reportado por W. M. Huang en 2010[12], se dividen de acuerdo a las diversas propiedades de cada material en la siguiente manera:

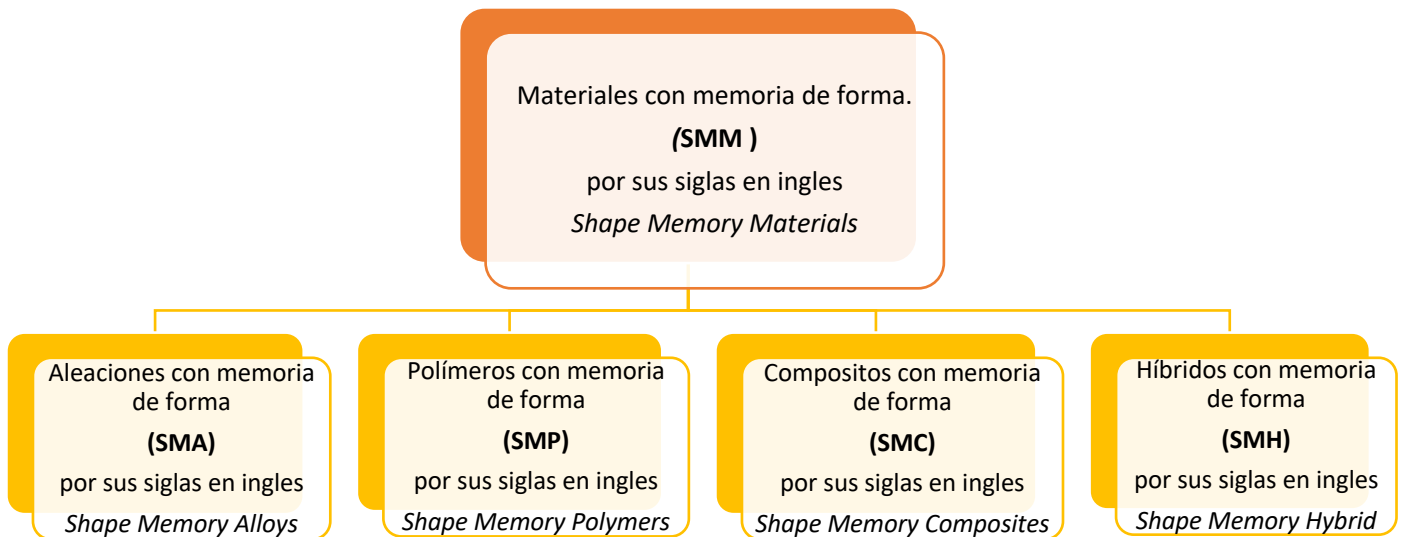


Figura 2. Clasificación de los materiales con memoria de forma.

De acuerdo a la clasificación de los SMM, tanto *Ajit Bahera* menciona en su libro nombrado *Advanced Materials*[5] a los materiales cerámicos con memoria de forma por sus siglas en inglés *Shape Memory Ceramics* (SMc), como *S. Namathoti* [13] no confundiéndose con los compositos con memoria de forma, ya que de acuerdo a su definición los cerámicos presentan propiedades diferentes.

1.1.4.1 Aleaciones con memoria de forma (SMA).

En los materiales inteligentes ha sido destacado y de mayor interés el Ni-Ti-NOL, debido a sus propiedades que ha presentado y su buen funcionamiento como: la buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, fatiga [6] y capacidad de recuperarse de grandes deformaciones, debido a dichas propiedades, se incrementó su estudio y aplicaciones en varios campos como la medicina, tecnología aeroespacial, mecánica, robótica, etc.

Dicho material tiene dos fases estables: la austenita y la martensita estas tienen una composición química idéntica y su cambio de forma se debe al cambio de fase, teniendo un estímulo térmico, el cual su resultado constituye en la transformación de fase sólida-sólida entre dos estructuras mostrando una orientación molecular entre martensita y austenita. En la *figura 3* se observa el comportamiento de dichas fases.[1]. La martensita (estructura de laminillas) se genera a baja temperatura deformando la red cristalina y la austenita (estructura cúbica) se lleva a cabo cuando se calienta la muestra a alta temperatura por encima de T_{trans} , y la recuperación de la forma original teniendo un reacomodo de los átomos para minimizar el estado energético.

Los SMA pueden responder a dos tipos de estímulos, los que tienen respuesta térmica, el cual tiene respuesta a una fuente de calor y los de respuesta magnética aplicando un campo magnético, desencadenando el SME.

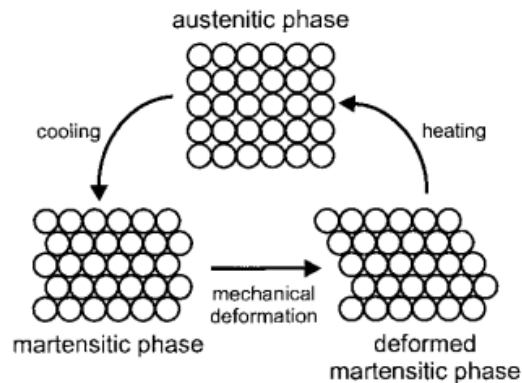


Figura 3. Representación esquemática del mecanismo del efecto de memoria de forma de las aleaciones basadas en la transformación a la fase martensita.

Por lo tanto, cuando el material se encuentra en frío, o por debajo de su temperatura de transición, tiene un límite elástico muy bajo y se puede deformar con bastante facilidad en cualquier forma nueva, y así se mantendrá. Sin embargo, cuando el material se calienta por encima de su temperatura de transición experimenta un cambio en la estructura de cristal que hace que vuelva a su forma original.

Dicho material tiene un campo de aplicación muy amplio en diferentes sectores que va desde antenas para satélites, sensores y en el área médica por su alto desempeño y buena biocompatibilidad [14] [15] y la similitud que tiene con la respuesta mecánica del tejido biológico, es interesante en las aplicaciones biomédicas como la ortopedia, ortodoncia, oftalmología, urología, ginecología, fisioterapia e implantes, para minimizar las cirugías invasivas, para la fabricación de dispositivos quirúrgicos e implantes debido a su buen desempeño[6]. Como ejemplo en el área de la medicina se tienen varias aplicaciones como: la microbomba; la cual fue creada para reemplazar funciones del corazón o de los riñones, los stents, los cuales son mallas en forma de cilindros que son auto expansibles y por dicha característica permite abrir una arteria o un conducto que se ha tapado u obstruido ampliando su diámetro y así permitiendo que no se vuelva a tapar nuevamente, grapas biodegradables para

unir de manera invasiva adaptándose al grosor del tejido siendo a base de PLA de Insorb® (Ver Figura 4)[15], etc.

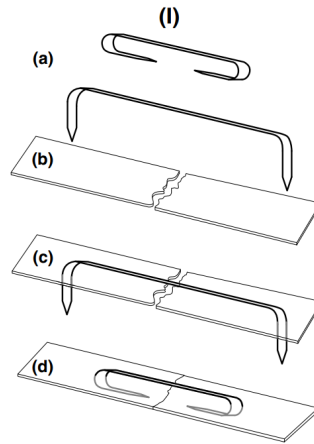


Figura 4. Concepto del funcionamiento de una grapa.
a) forma original de la grapa; b) después de la programación; c) después de ingresar al tejido; d) después de haber inducido calentamiento. [15]

Así como dichos materiales cuentan con diversas ventajas, también existen desventajas como el costo de fabricación elevado comparado con el acero y aluminio[5], un mecanismo de enfriamiento, la densidad del material y una alta limitación por el porcentaje de deformación reversible lo cual llega a restringir sus aplicaciones.

1.1.4.2 Polímeros con memoria de forma (SMP).

Los SMP están conformados por dos segmentos: el segmento elástico o segmento dual (duro/elástico) controlan la elasticidad de la estructura y el segmento de transición o sistema de dominio (suave/dúctil) el cual cambia de manera significativa la rigidez del material cuando se tiene el estímulo correcto.[12]

Los polímeros con memoria de forma únicamente son aplicables para los polímeros termoplásticos ya que los polímeros termoestables no se pueden llegar a reprogramar al calentarse ya que se resisten a cambios irreversibles en su estructura química o física.

Los SMP normalmente se ablandan en presencia de un estímulo correcto; éstos pueden ser capaces de alterar su forma respondiendo al calor, electricidad, magnetismo, luz, ultrasonido, disolventes, iones metálicos, el pH, etc.[2], sin embargo, uno de los estímulos más estudiados es el inducido térmicamente. Su mecanismo es fundamental, ya que se basa en los efectos que tienen los polímeros ante la presencia de calor. La temperatura de transición vítrea (T_g) o temperatura de fusión (T_m) se usa a menudo como la temperatura de transición de forma (T_{trans}) de las SMP,[8] es de gran importancia ya que, para deformar el material, la T_g ó T_m tienen que estar por encima de su valor provocando un reblandecimiento, facilitando la deformación o el doblado del objeto en estudio.

El efecto de memoria de forma no es una propiedad intrínseca en SMP, es decir, este material no muestra un SME por sí solo, más bien, resulta de una combinación de la estructura del polímero, la morfología del polímero, el estímulo aplicado y la tecnología de programación, en la *figura 5*, se observa el comportamiento del material a altas temperaturas, donde el material es mucho más suave a altas temperaturas que a bajas temperaturas, caso contrario que en los SMA. [16]

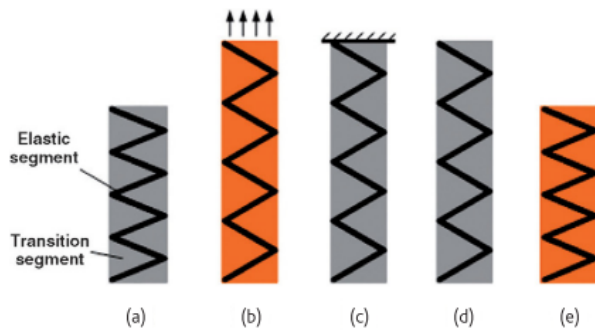


Figura 5. Ilustración del mecanismo de SME de termo respuestas del SMP. a) duro a baja temperatura; b) fácilmente deformado a alta temperatura; c) duro de nuevo después de enfriar; d) temporalmente deformado después de eliminar el esfuerzo de deformación. [12]

Esto se debe a que cuando el polímero es sometido a alta temperatura muestra un comportamiento viscoelástico ya que cuenta con segmentos de la cadena que se vuelven flexibles y cuando se encuentra a bajas temperaturas su comportamiento es elástico debido a que los segmentos de la cadena están limitados en cierta medida, dichos cambios de comportamiento demuestran su dependencia a la temperatura, teniendo un proceso de transición de fase, siendo parte principal del proceso del efecto de memoria de forma.[17]

Los polímeros que presentan el efecto de memoria de forma inducida por la temperatura (TME), requiere de dos componentes en el nivel molecular:[18]

1. **Net points.** Son enlaces cruzados que determinan la forma permanente de la red o segmentos duros, los cuales son puntos de reticulación que son los átomos centrales del polímero, y pueden ser de naturaleza química (enlaces covalentes) o de naturaleza física (puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) en ésta última el entrecruzamiento consiste en el ordenamiento a nivel molecular [19].

Los net-points deben ser estables ya que en la memoria de forma se soportan condiciones termo-mecánicas y si estas no fueran lo suficientemente estables podría existir una rotura en la red, lo que le impediría al material la recuperación por completo, por lo tanto, la recuperación de la forma es el reflejo de la estabilidad de la red y el responsable de regresar la forma temporal a la forma permanente (forma original o inicial) impidiendo el deslizamiento de la cadena.

2. **Switching.** Este segmento es el responsable de que se fije o no la forma temporal así como de su recuperación, debido a que existe un cambio en el ordenamiento de segmentos al someterlos a una temperatura por encima de la de transición (T_{trans}) para arreglar la forma temporal permitiendo que la forma permanente puede deformarse o programarse por aplicación de un estrés externo y una vez que se enfría por debajo de T_{trans} y posterior a la liberación del estrés externo se obtiene la forma temporal. Finalmente, la muestra puede volver a recuperar la forma permanente al inducirle nuevamente el estímulo externo, calentándolo por encima de la T_{trans} .

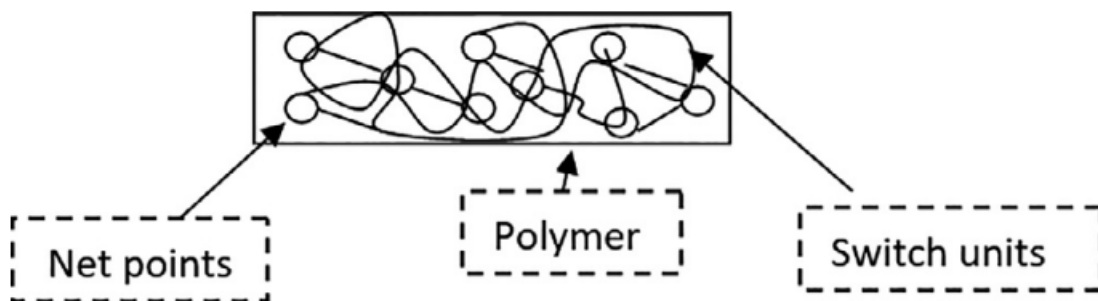


Figura 6. Esquema del mecanismo molecular del SME en los polímeros.[13]

En la escala macroscópica, cuando la temperatura es baja ($T_1 < T_{trans}$), la red de polímero está en un estado de baja energía, el segmento no puede girar libremente por lo que el polímero es elástico y cuando la temperatura aumenta gradualmente hasta el intervalo de T_{trans} ($T_2 > T_{trans}$), la rotación segmento está desbloqueado y el polímero es muy elástico-gomoso pudiendo presentar su mayor capacidad de deformación debido a la movilidad de la cadena que se activa significativamente.

Este tipo de SMM tienen diferentes ventajas comparadas con las aleaciones, facilitando la generación de nuevos materiales compuestos mejorando sus propiedades.

Ventajas:

- ✓ Se pueden obtener materiales con propiedades a la medida de acuerdo a las características de una aplicación dada.
- ✓ Son económicamente más baratos, no solo por las materias primas sino también por los procesos de fabricación. [20]
- ✓ Son más ligeros, por ejemplo, de acuerdo a lo reportado L. Sun y sus colaboradores se puede observar la diferencia entre SMP y SMA “la densidad del PU es 1.25 g/cm^3 , mientras que el Nitinol es de 6.4 g/cm^3 ” [20]
- ✓ Respuesta de memoria de forma mucho más rápida.
- ✓ Al igual que los SMA son biocompatibles, sin embargo, los SMP son biodegradables dando un mayor auge en la biotecnología. [19]
- ✓ Tienen deformaciones reversibles mayores de 200%.

Por estas diversas ventajas siguen existiendo múltiples aplicaciones en diferentes campos como la aeroespacial, textiles, ingeniería electrónica, liberación de fármacos y dispositivos biomédicos, tenido gran auge en la medicina por ejemplo, el grupo de investigación de Andreas Lendlein y colaboradores [18] generaron un hilo de sutura con propiedades SME, poco invasivos en los procedimientos quirúrgicos y

compatible con el tejido, evitando la necrosis alrededor de la sutura por el exceso de fuerza, y obteniendo una fuerza de sutura controlada, *ver figura 7.*

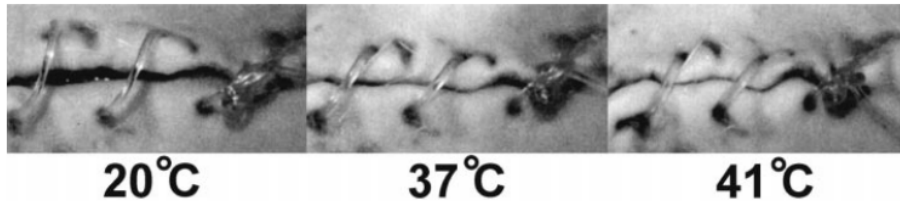


Figura 7. Sutura de cierre de herida con material degradable, aplicado a un animal. De izquierda a derecha se observa el incremento de la contracción de la sutura a diferentes temperaturas.[9]

En los SMP de acuerdo a la cantidad de transiciones térmicas, el material se puede clasificar en unidireccional, bidireccional, triple y múltiple.

En la cual el unidireccional (1W-SMP) es el más común de los materiales inteligentes, el cual consiste en recuperar su forma permanente a partir de una forma temporal bajo un estímulo externo, este no puede volver a su forma temporal siendo irreversible, mientras que la bidireccional (2W-SMP) o reversible, varía entre dos formas distintas y bajo dos estímulos externos pudiendo ser los mismos o diferentes. [21] y los polímeros triples son capaces de memorizar tres formas (dos formas temporales y una forma permanente) y en el caso del múltiple memorizan más de dos formas temporales más su forma permanente y tienen que tener diferentes transiciones térmicas separadas.[9]

1.1.4.3 Cerámicos con memoria de forma (SMc).

Los materiales cerámicos son muy frágiles, debido a que cuando se le aplica algún tipo de esfuerzo, se rompen con gran facilidad. Debido a ello, se ha puesto atención en el tamaño micrométrico mejorando sus propiedades, presentando resistencia a la ruptura y siendo más flexibles, por lo cual presentan memoria de forma, siendo clasificados dentro de los materiales inteligentes.

Ajit Behera, autor del libro *Materials Advanced*[5], incluye en la clasificación de los materiales con memoria de forma a los materiales cerámicos mencionando que: “La alta resistencia de la cerámica permite el acceso a la memoria de forma y la superelasticidad a niveles de tensión muy altos en relación con los metales con memoria de forma”.

Los materiales cerámicos tienen múltiples ventajas entre las que se destaca la alta resistencia, inercia química y es que soportan altas temperaturas ya que una vez que se aplique una carga, la estructura molecular del material se deforma en vez de quebrarse, recobrando su forma original cuando se calienta. Los materiales cerámicos son comparados con los metales debido a que este tipo de comportamiento se basa en la transformación martensítica similar a los materiales metálicos[22]. Debido a que tiene una transformación de fases entre la fase tetragonal (alta temperatura- *austentita*) a la fase monoclinica (baja temperatura- *martensita*).

De acuerdo a la literatura hay gran interés en la Zirconia (ZrO_2) porque cuenta con tres fases sólidas en diferentes rangos de temperatura (*Ver figura 8*) [22] lo cual permite el SME, sin embargo una vez que se enfría llegan a presentar una fractura en el material por lo que disminuyen los números de ciclos de la memoria de forma, por lo cual para optimizar la estructura cristalina del material se ha llegado a utilizar

un dopaje de óxidos, con el objetivo de estabilizar la temperatura del cerámico, mejorando la resistencia a las grietas.[22].

Las cerámicas tienen buenas propiedades electromagnéticas, ópticas y mecánicas, teniendo aplicaciones en la industria automotriz y aeroespacial.

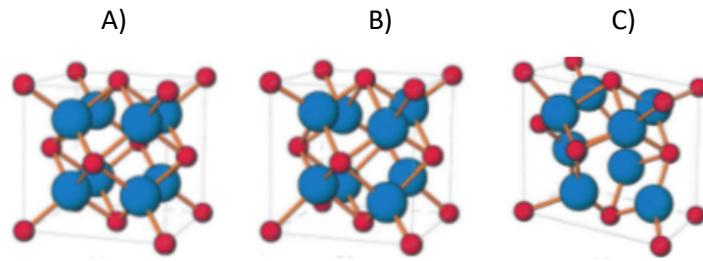


Figura 8. Estructura cristalina de la Zirconia (A) cubica, (B) tetragonal, (C) monoclinica

1.1.4.4 Compositos con memoria de forma (SMC)

Los compuestos de acuerdo a lo citado por Lin Gu. se definen como “materiales con dos o más componentes con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes en los materiales compuestos e híbridos, la combinación sinérgica de los componentes multi-escala puede mejorar la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y química; y regular las propiedades ópticas, anticorrosivas, magnéticas, eléctricas, etc.

Los compositos con memoria de forma se caracterizan debido a que tienen una interacción química entre sus componentes a menudo mediante reticulación química y cubren una gama más amplia de dimensiones de los componentes de mezcla, mientras que el híbrido generalmente se refiere a los componentes a nivel nanométrico o molecular [23].

Sin embargo, de acuerdo al progreso de la literatura han surgido nuevos conceptos con respecto a los SMM, ya que la combinación de compuestos (nano/micro) con polímeros con memoria de forma, se nombran como Compuestos poliméricos (SMPC).

De acuerdo a la definición manejada por Kalpana Madgula y Venkata Sreenivas [24] de los Nanocompuestos de polímero con memoria de forma (SMPNC) por sus siglas en inglés Shape memory polymer nanocomposites, se entiende como: “Nanocompuesto de polímero que contiene una o más nanopartículas dentro de una matriz polimérica”, la cual puede ser únicamente un polímero o una mezcla de polímeros, teniendo como objetivo mejorar o dar refuerzo a sus propiedades físicas del material con la adición de las NP's.

Las mejoras dentro de los materiales, están sujetas a los diversos parámetros de las micro/nano estructuras como el tamaño, la distribución, volumen, y las

dimensiones, así como también la manera en que los rellenos se empacan o alinean dentro de la matriz polimérica, teniendo como reto la homogeneidad de los materiales para que no presenten propiedades anisotrópicas.[24]

Existe una amplia gama de aplicaciones como, por ejemplo, en eléctricos, empaques, estructurales, electrónicos, automotrices, actuadores, capacitores de almacenamiento de alta energía, aeroespacial, etc. Teniendo como ventajas el fácil moldeo para aplicaciones personalizadas y un bajo costo, así como maximizando las propiedades que tiene el componente a nivel nanométrico.

1.1.4.5 Híbridos con memoria de forma (SMH)

Al igual que los SMP los SMH tienen la capacidad de recuperarse de una forma temporal "fija" a una forma permanente "memorizada" después de la exposición a un estímulo externo, sin embargo, a diferencia de los SMP, los materiales híbridos no se limitan únicamente a los polímeros, tanto la matriz como los aditivos pueden ser seleccionados entre diferentes tipos de materiales [5](Ver figura 9).

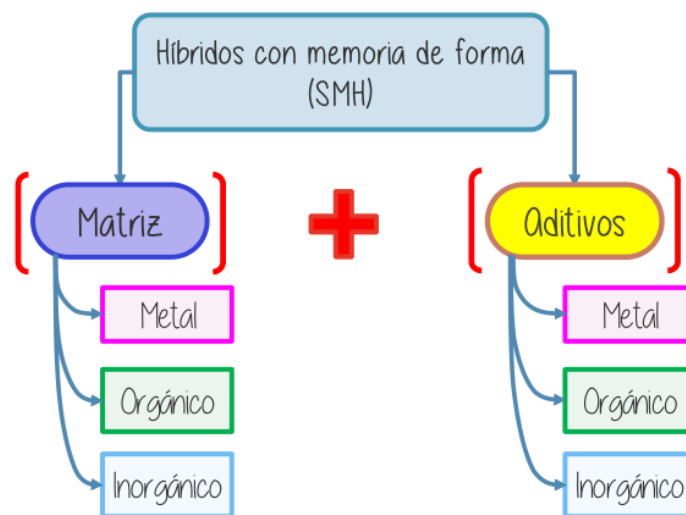


Figura 9. Formación de los materiales híbridos con memoria de forma.[5]

En estos tipos de materiales para lograr el efecto de memoria de forma, se requiere de dos requisitos estructurales, los cuales deben de contar con un sistema de dos dominios, uno se basa en el dominio elástico, el cual proporciona flexibilidad y el otro el dominio de transición quien mantiene la rigidez. El material puede cambiar de forma teniendo el estímulo adecuado, en este tipo de SMH a diferencia de los SMC tiene una característica muy importante para poderlos diferenciar en la cual, es necesario evitar la interacción química entre estos dos dominios[12].

Este tipo de materiales híbridos pueden estar compuestos por múltiples materiales como los nanométricos que ayudan a maximizar sus propiedades, conocidos como nanocompuestos [24]

Los SMH presentan grandes ventajas como la facilidad que se tiene para obtener un material con diversas propiedades de los diferentes constituyentes para formar el material híbrido con propiedades hechas a la medida, mediante un proceso de fabricación simple. Sin embargo, los materiales híbridos no están constituidos simplemente por la mezcla física de ambas especies, sino que debe darse un efecto sinérgico como consecuencia de la interacción de las diversas escalas de sus componentes, obteniéndose un material final, el cual debe presentar propiedades distintas a las que pueda tener cada uno de sus constituyentes por separado, ya que su relación se basa en interacciones físicas comúnmente en enlaces de hidrógeno, Van der Waals, etc.[25]

Los SMH mejoran las interacciones entre redes orgánicas e inorgánicas[26] y los componentes funcionales de cualquier material híbrido, debido a la interacción entre las especies orgánicas incorporadas y su entorno químico circundante, es el punto clave para optimizar una matriz híbrida mejorando su estructura, textura y propiedades específicas [25],[27].

Por otro lado, genera gran importancia este tipo de materiales ya que pueden ser multifuncionales; es decir, además de que presenten SME, también pueden presentar otras propiedades como, transparencia, permeabilidad, magnetismo, etc.

A pesar de que no existe restricción en la selección del tipo de material como matriz en los materiales híbridos, hay diversos estudios reportados con SME con diferentes tipos de polímeros como poliuretano[28], polimetilmetacrilato, polietileno[29], alcohol polivinílico[30] [11] y variedad de tipos de celulosas naturales como la celulosa de madera[31] y caña, la seda[32], el almidón[33]etc. Demostrando la

obtención de los SMH y obteniendo diferentes respuestas del SME de acuerdo a los constituyentes seleccionados.

Diferentes grupos de investigadores han basado sus estudios debido a las propiedades del PVA como Lin Gua, Yuanzhang Jiang, Jinlian Hu (2018)[11], desarrollaron un SMH con dicho polímero y la fibroína de seda teniendo como estímulo el agua, mostrando en sus resultados que la fibroína de seda favorece al comportamiento del SME, en la *figura 10*, no se observan cambios significativos cuando el PVA es sumergido únicamente en agua, sin embargo en presencia de la fibroína el cambio de forma es visible debido a que ésta actúa como netpoints, lo cual permite la recuperación de la forma.

Los investigadores indican que el SME del PVA una vez que se sumerge en agua hay una ruptura de los enlaces hidroxilos de la cadena del polímero interactuando con las moléculas del agua, formando puentes de hidrógeno (*Ver figura 11*), y mostrando físicamente hinchazón en el material, dando así una mayor flexibilidad y movilidad de las cadenas bajando la T_{trans} , en el proceso de secado se liberan las moléculas del agua formando nuevos enlaces de hidrógeno con las moléculas vecinas liberando tensión para regresar a la forma deformada.

El PVA solo actúa como un plastificante por lo que al adicionar la fibroína de seda le da cierta rigidez ya que se generan fuertes interacciones de los enlaces de hidrógeno con el polímero.

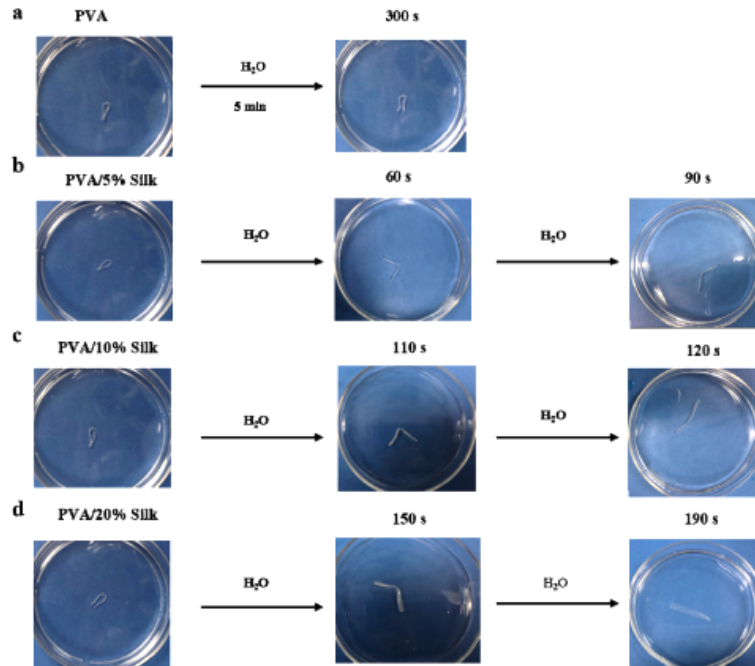


Figura 10. Comportamiento del SME del PVA/X% fibroína de seda inmerso en agua. [11].

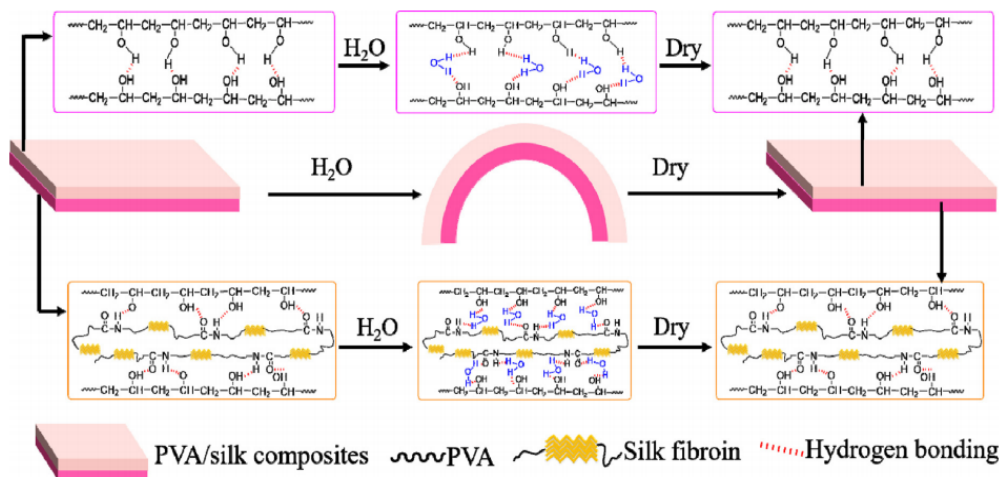


Figura 11. Comportamiento molecular del SME del PVA y PVA/ fibroína de seda inmerso en agua y después secado. [32]

Cabe resaltar que hay diversos grupos de investigadores que nombran a los polímeros hidrofílicos como **hidrogeles** existiendo diferentes tipos de acuerdo a su comportamiento con el estímulo de la temperatura y el cambio de su estructura debido a la cantidad de absorción de agua.

1.1.5 Alcohol polivinílico (PVA)

El PVA se obtiene de la polimerización del acetato de polivinilo, donde se lleva a cabo la hidrólisis de los ésteres del acetato de polivinilo bajo condiciones alcalinas o ácidas, éstos son sustituidos por los grupos hidroxilos (OH), formándose así el PVA, del lado izquierdo de la *figura 12*, se representa el segmento de la cadena del polímero de PVA, repitiéndose los grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, siendo zonas hidrofílicas y formando cadenas zigzagueadas y no rectas, debido a su hibridación, [34] sin embargo, en el proceso de obtención del PVA, su pureza depende del grado de hidrólisis, pudiendo ser parcialmente hidrolizado o totalmente hidrolizado, por lo tanto, la formación de la molécula pueden contener zonas de grupos acetato.

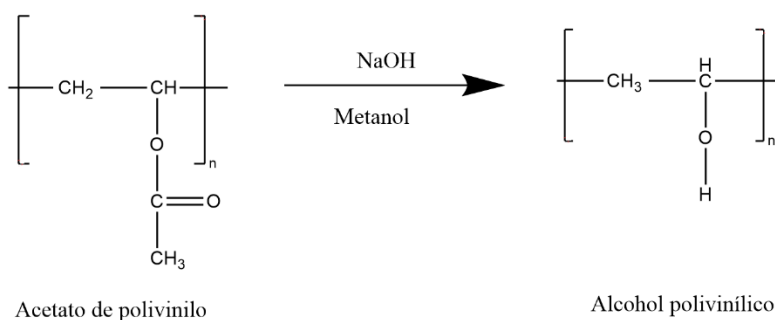


Figura 12. Reacción de la obtención del PVA

Las características físicas y propiedades del PVA dependen de la preparación a partir de la hidrólisis, dicho de otra manera de la proporción de los grupos acetato que permanecen sin hidrolizar (*Ver figura 13*). Es por ello, que su peso molecular y punto de fusión es variado, oscilando entre (20 000-400 000) y (180-240) ° C respectivamente, de acuerdo a la longitud del polímero precursor y su grado de hidrólisis[35].

El alcohol polivinílico es un polímero sintético utilizado en diversas áreas de la ciencia y tecnología como sistemas de administración de medicamentos, dispositivos biomédicos artificiales, adhesivo de pigmentos y fibras, pinturas, emulsiones, cementos, películas en alimentos, etc. [36]

Este tipo de polímero por sí solo presenta memoria de forma limitada por lo cual ha atraído mayor interés por sus propiedades y ventajas, así como su accesibilidad por ser de bajo costo, tiene baja densidad, es biodegradable, biocompatible, no es tóxico, y se pueden formar películas transparentes, tiene una excelente resistencia química y alta estabilidad térmica, así como buenas propiedades mecánicas de flexibilidad y elasticidad. También es soluble en agua y se disuelve lentamente en agua fría, pero lo hace más rápidamente a mayor temperatura arriba de 80 °C, debido a que es un polímero altamente hidrofílico puede llegar a limitar su aplicación en ambientes húmedos.

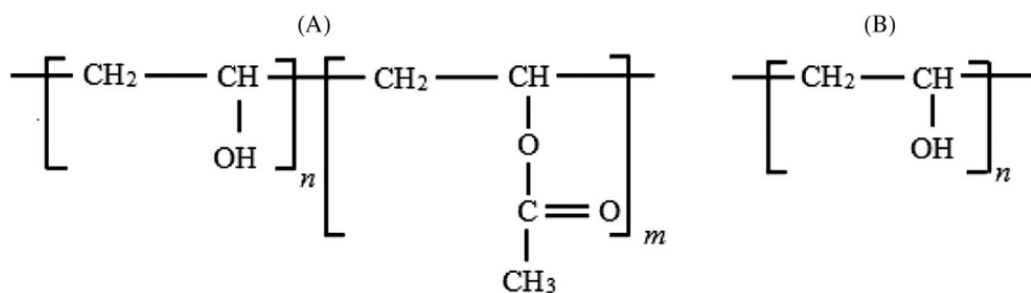


Figura 13. Fórmula de la estructura del alcohol polivinilo (PVA)
 A) Parcialmente hidrolizado, B) Completamente hidrolizado.

Los polímeros del PVA muestran fuertes interacciones entre cadenas por enlaces de puentes de hidrógeno por el grupo de hidroxilo ya que es altamente polar, por lo que lo hace adecuado para mezclarlo con polímeros naturales o grupos orgánicos.

Para mejorar el módulo elástico de los polímeros con memoria de forma es posible incluir cargas que refuercen al material, generando materiales híbridos con diferentes tipos de fibras, partículas inorgánicas como sílices o nano-cargas y

nanotubos de carbono. Sin embargo, aunque el polímero se refuerce, así mismo, se puede producir una pérdida de las propiedades de memoria de forma, ya que las cargas pueden afectar la recuperación o fijación de las formas permanentes y temporales al modificar la estructura de las redes. Por tanto, es necesario llegar a un compromiso entre la adición de cargas y el efecto de memoria de forma, ya que las cargas también pueden influir en la transferencia de calor en la muestra y en sus propiedades viscoelásticas.

Generalmente, la viscosidad del polímero puede variar al añadir cargas, de manera que la relajación de cadenas es más lenta, así como es importante señalar de nuevo que la mejora de una serie de propiedades con la adición de cargas a la matriz polimérica puede implicar una disminución drástica de las propiedades de memoria de forma, viéndose reflejada en la disminución del tiempo del ciclo termo-mecánico, porcentaje de recuperación o en la conductividad térmica del polímero.

La vida del ciclo, es decir, el número de ciclos que puede soportar un polímero con memoria de forma, es sustancialmente menor que en una aleación con memoria de forma. Aun así, es posible incrementar su vida si se reduce la deformación a la que se somete el polímero.

Los polímeros con memoria de forma pueden llegar a ser multifuncionales; es decir, además del efecto de memoria de forma, pueden presentar características especiales para una aplicación determinada. Por tanto, la optimización del efecto de memoria de forma en un polímero requiere el diseño apropiado de la estructura del mismo, y un mayor enfoque entre las propiedades del material y las propiedades de memoria de forma, así como unas condiciones experimentales adecuadas.

1.1.6 Fibra.

Las fibras son clasificadas de acuerdo a su origen y pueden ser sintéticas o naturales, las naturales se subdividen de manera orgánica en animales y vegetales, y en inorgánicas de origen mineral.

En este caso nos centraremos en las fibras vegetales, ya que estas provienen de las plantas y su principal componente es la celulosa, mientras que las fibras animales se basan en proteínas y las fibras minerales en silicatos.

Las fibras vegetales se componen por celulosa, hemicelulosa y lignina [37] [38] su composición química depende de la fuente de la cual procedan, de manera general tiene una parte mayoritaria de celulosa, entre un 40-50%, entre un 10-30% de lignina y del 20-30% de hemicelulosas[39]. *Ver figura 14.*

Las fibras naturales tienen diversas ventajas, principalmente que son biodegradables, tienen baja densidad, buen aislamiento térmico y acústico, bajo costo, y buena rigidez y resistencia a la tracción[40]. Por estas características son utilizadas con regularidad como refuerzos en biopolímeros ya que el contenido de celulosa sirve como factor para determinar las propiedades mecánicas deseables [41] lo que hace que exista una buena adhesión interfacial entre la matriz y las fibras.

Unas de las fibras naturales más conocidas es el algodón, lana, y seda, son aplicadas en la industria textil, y, por otro lado, en México se tiene una fibra que se obtiene del cultivo del maíz, ya que se produce una gran cantidad de biomasa, de la cual el hombre cosecha apenas cerca del 50% en forma de grano y el resto el cual corresponde a diversas estructuras de la planta tales como el bagazo de caña y las hojas de mazorca.

Últimamente se ha generado gran interés en las fibras debido a la sustentabilidad y a su proceso de manufactura, siendo amigables con el medio ambiente pudiéndose ahora en día sustituirse por las fibras sintéticas.

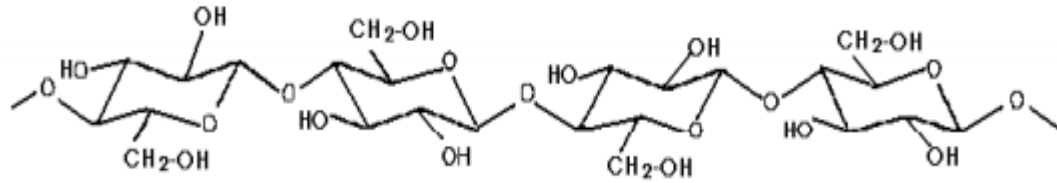


Figura 14. Estructura de la cadena de celulosa.

Fuente. Locane JJ. I. Fundamentos. *Miradas locales en tiempos Glob.* Published online 2019:23-96.

doi:10.31819/9783954878840-003.

Debido a que la celulosa tiene abundantes grupos hidroxilos tiene una fuerte afinidad con el PVA, creando una buena adhesión interfacial por lo que se han utilizado ampliamente en diferentes sectores ya que éstas van mejorando las propiedades de la superficie y se han creado diversas aplicaciones como en el área textil, biomédica, y de ingeniería como automóviles, marinas, aeroespaciales y materiales compuestos[42].

Es necesario considerar que la fibra de celulosa es un biopolímero orgánico, por lo tanto, se puede llegar a descomponer con la presencia de hongos y microorganismos, por lo tanto, se tiene que tomar en cuenta la adición de un material adicional que ayude a contrarrestar el efecto de descomposición. En éste trabajo debido a sus propiedades y características se consideran las nanopartículas de óxido de zinc.

1.1.7 Nanopartículas de óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico, no tóxico, semiconductor de la familia II-V, posee una diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno, tiene una estructura única con dos fases diferentes, wurtzita, blenda de zinc[43], bajo diferentes condiciones de crecimiento. Una de las propiedades físicas más importantes es que debido a su amplio band-gap de 3.2-3.4 eV [43] a temperatura ambiente absorbe luz ultravioleta (UV), por lo tanto, su eficiencia en dicha región de luz, le da propiedad de ser utilizado en dispositivos como: paneles solares, conductores transparentes, sensores de gas, optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas.[44]

Los compuestos inorgánicos de tamaño nanométrico (partícula que posee al menos una dimensión menor de 100 nm) tienen un gran interés científico debido a que presentan propiedades diferentes al material macroscópico, ya que una vez que el material inorgánico se aproxima a la nano escala, presenta un porcentaje de manera significativa de átomos en la superficie, por dicha razón las nanopartículas se pueden utilizar en concentraciones muy bajas debido a la relación superficie/volumen, mostrando una alta energía superficial y superficie específica, así como también una buena dispersión a nanoescala [45] en una matriz polimérica[46].

Recientemente se han utilizado materiales de relleno en los polímeros como los nano-metales u óxidos metálicos como plata, ZnO, CuO y TiO₂ cuya finalidad es reforzar la estabilidad térmica y la fuerte actividad antimicrobiana.[45] [47]

De acuerdo a un grupo de investigadores Venkata Krishn y Kanny Krishnan obtuvieron un nanocompuesto híbrido biodegradable de almidón/lisina y NP's ZnO con propiedades de memoria de forma,[45] teniendo como principal aplicación el empaque de alimentos debido a sus propiedades antimicrobianas, previene o retarda el crecimiento de los microbios que pueden a llegar a presentar los alimentos o en el empaque.

1.1.8 Evaluación del efecto de memoria de forma.

Hay diferentes maneras de cuantificar el efecto de memoria de forma a los materiales inteligentes, sin embargo, no existe un estándar para su evaluación depende del grupo de investigadores y de la forma en la que son programados, diversos estudios [29] [25] lo evalúan por medio de diferentes métodos, uno de ellos es el de plegado y despliegue.

Este método de plegado y despliegue (fold-deploy) consiste en la cuantificación del SME mediante la medición de ángulos como lo realiza el grupo de investigación de Leire Urbina y Ana Alonso-Varona, [48] mostrado en la *figura 15*, observando el procedimiento para tomar los ángulos necesarios para conocer el porcentaje de fijación de forma (R_f) y el porcentaje de la recuperación (R_r) de la muestra evaluada de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

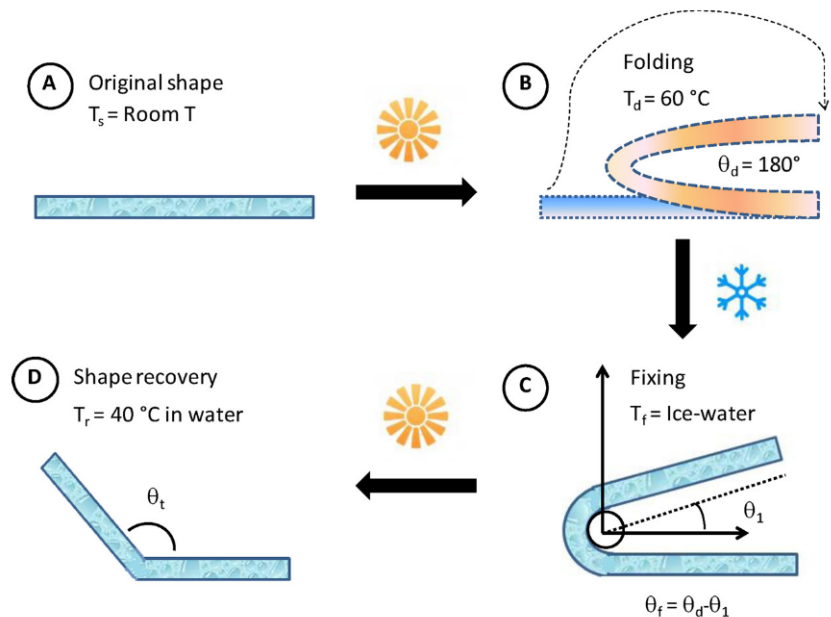


Figura 15. Procedimiento para evaluar del efecto de memoria de forma.

Ecuación (1):
$$\mathbf{R}_f(\%) = \frac{\theta_f}{180^\circ} \times 100 = \frac{180^\circ - \theta_1}{180^\circ} \times 100$$

Ecuación (2):
$$\mathbf{R}_r(\%) = \frac{\theta_t - \theta_1}{180^\circ - \theta_1} \times 100$$

En donde:

(θ_d) = ángulo de doblez

(θ_1) = ángulo de fijación después de la fuerza aplicada

(θ_f) = ángulo de fijación final

(θ_t) = ángulo final del cambio con el tiempo

1.1.9 Planteamiento del problema

Actualmente el cambio climático y la contaminación por plásticos son de los grandes problemas que presenta nuestro planeta, siendo el principal protagonista las actividades que realiza el ser humano, es por ello que es necesario concientizar acerca de dichas problemáticas, se requiere plantear soluciones sostenibles y alternativas más ecológicas pudiendo generar materiales sustentables que favorezcan economías circulares.

En el ámbito de la ciencia de materiales, siempre existe un avance continuo, buscando, creando, desarrollando y optimizando nuevos materiales con la finalidad de que cumplan con las propiedades que se requieren de acuerdo a su aplicación, pero ahora con un nuevo enfoque sumamente trascendental, el disminuir el impacto ambiental generando materiales eco-amigables.

Es por ello, que es de gran interés el desarrollo de dicho proyecto con diversos materiales que pueden llegar a tener un impacto positivo y sumándose a favor del medio ambiente, ya que las fibras naturales son un material eco-amigable con un gran desempeño, bajo costo y biodegradabilidad que brindan un refuerzo a la matriz polimérica, cuyo material es igual de importante que el antes mencionado, ya que por sí solo, éste presenta el efecto de memoria de forma limitada, sin embargo, existe una sinergia al estar en contacto dichos componentes, presentando el SME, sin embargo, éstos son vulnerables por ataques microbianos, por lo cual es necesario proteger el material con la adición de nanopartículas de ZnO, pudiendo así obtener un material biodegradable, biocompatible, de fácil fabricación, bajo costo y con posibles aplicaciones en industrias como biomedicina, celdas solares orgánicas, etc.

1.1.10 Hipótesis y Objetivos

Hipótesis.

Si se combina alcohol polivinílico como el dominio elástico con fibra de celulosa y nanopartículas de óxido de zinc como el dominio de transición, es posible obtener un material híbrido que presente memoria de forma

Objetivo general.

Obtener un material híbrido a partir de la combinación de alcohol polivinílico con fibra de celulosa y nanopartículas óxido de zinc para la evaluación del efecto de memoria de forma.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Procedimiento

Para llevar a cabo el presente proyecto, se siguieron los siguientes pasos experimentales.



Figura 16. Procedimiento para la obtención de las películas.

2.2 Materiales y reactivos.

Se emplearon materiales como el PVA el cual se obtuvo a partir de la hidrólisis del acetato de polivinilo en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, teniendo un peso molecular promedio en peso de 28,000 g/mol y con un grado de hidrólisis del 87-89%. Las nanopartículas comerciales en suspensión del óxido de zinc con un tamaño de $NP \leq 40$, fueron obtenidas en Sigma Aldrich con número de lote MCKG4586 y las fibras de celulosa fueron recolectadas en Cacalomacán municipio de Toluca a partir

del bagazo de maíz, las cuales no fueron lavadas, ni tratadas, únicamente se separaron las hojas para ser molidas en la licuadora y ser secadas para posteriormente pasarlas por un tamiz de malla No. 100 correspondiendo a 149 micras.

2.2.1 Preparación de las películas de memoria de forma.

La preparación de las diversas películas fue a base de PVA, teniendo como principal muestra el blanco (PVA) y la adición de diferentes porcentajes de FC (X wt%), NP's ZnO (X wt%) y finalmente el material híbrido de PVA + NP's ZnO 3%+ FC (X wt%), de manera resumida se muestran los diferentes porcentajes de cada una de las películas, (ver tabla 1) como a continuación se muestra:

<i>Material</i>	Desarrollo de películas de los materiales híbridos		
<i>Blanco PVA</i>	2 wt % disuelto en agua		
<i>Fibra de celulosa (FC)</i>	1%	5%	10%
<i>NP's ZnO</i>	1%	2%	3%
<i>NP's ZnO 3 %</i>	+ FC 1%	+ FC 5%	+ FC 10%

Tabla 1. Compendio de los porcentajes de las muestras preparadas

Obtención del blanco.

Inicialmente para la formación de las películas de los materiales híbridos se realizó una disolución del PVA al 2 wt% en el disolvente (agua desionizada). Teniendo el siguiente procedimiento (Ver Fig. 17) que se llevó a cabo en el desarrollo de la obtención de las películas:

1. Se calentó el agua en un vaso de precipitado entre 70-75° C y una vez alcanzada dicha temperatura se adicionó el PVA.
2. La disolución se mantuvo con una agitación magnética vigorosa y constante durante 40 min. hasta que se observó que el PVA se encontraba completamente disuelto, durante todo el proceso se mantuvo el vaso cerrado para evitar la evaporación del disolvente.
3. Al terminar la agitación se depositaron 10 ml de la disolución en un molde de polipropileno circular.
4. Se continua con el proceso de secado a temperatura ambiente durante 6 días hasta que el agua se evapore y se forme la película.
5. Una vez obtenidas se retiraron del molde y recortaron en tiras quedando con dimensiones de 3x1 cm para ser evaluadas.

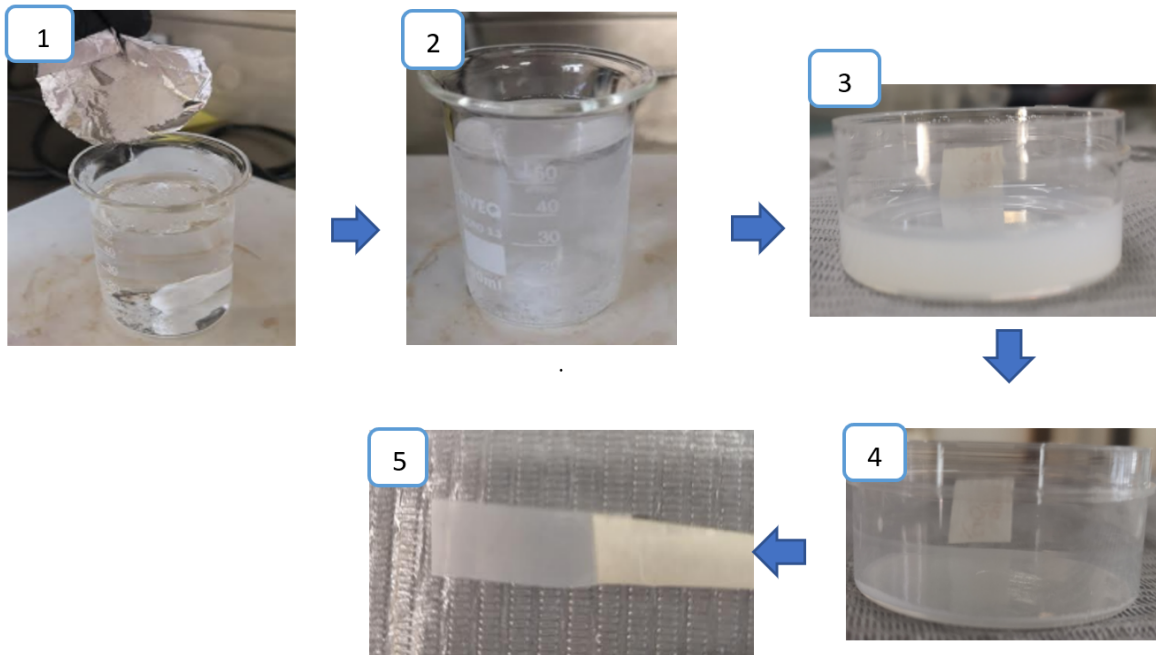


Figura 17. Esquema de procedimiento de la preparación de las películas.

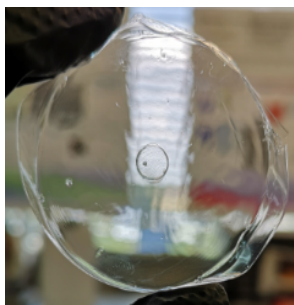


Figura 18. Formación de película formada de PVA.

Obtención de las películas PVA-NP's ZnO 3%- FC (X wt%).

El procedimiento de cada una de las muestras con diferentes porcentajes de cada material fue realizado de manera similar al blanco, sin embargo, existe una ligera variación en el orden de adición de los demás materiales como se describe a continuación:

1. Primeramente, se pesan las NP's ZnO ($X=1, 2$ y 3 wt %) o FC ($X=1, 5$ y 10 wt %) respectivamente en cada molde, de acuerdo a la película que se va a realizar.
2. Una vez pesado en cada molde los porcentajes correspondientes de NP's ZnO o FC se adiciona en cada molde 10 ml de la disolución previamente obtenida del PVA al 2 wt% a una temperatura entre $70-75^{\circ}$ C y se comienza la agitación magnética moderada para evitar que se derrame el material durante un periodo de 30 minutos.
3. Una vez terminada la agitación y homogeneización se continúa con el proceso de secado a temperatura ambiente durante seis días hasta que el agua se evapore y así poder obtener las películas de los diferentes materiales.
4. Obteniendo así el material híbrido de *PVA + NP's ZnO* y *PVA + FC* para finalmente recortar las tiras para su evaluación.

Obtención del material híbrido *PVA + NP's ZnO 3 % + FC (X%)*.

Por último, para la obtención de este material híbrido seleccionado, el proceso de preparación fue similar al anteriormente mencionado, únicamente varió el orden de adición de la FC que le correspondía a cada muestra 1%, 5% y 10%, siendo esta añadida hasta el final, una vez que se iban incorporando las NP's ZnO 3% con el PVA, teniendo como resultado la formación del material híbrido *PVA + NP's ZnO 3% + FC 1%*, *PVA + NP's ZnO 3% + FC 5%* y *PVA + NP's ZnO 3% + FC 10%*.

Una vez que se obtuvieron las películas del molde se recortan tiras con dimensiones de 3 x 1 cm y se comenzaron a realizar las pruebas correspondientes de acuerdo al material a evaluar.

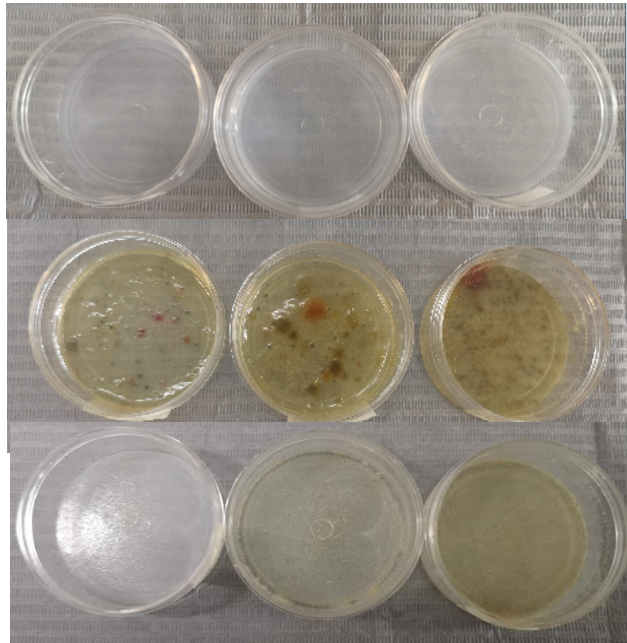


Figura 19. Obtención de las películas.

De arriba a abajo: *PVA + NP's ZnO*, *PVA + FC*, *PVA + NP's ZnO + FC*.

2.2.2 Evaluación del efecto de memoria de forma.

La evaluación del efecto de memoria de forma se realizó por el método de fold-deploy en una parrilla con control interno de temperatura, desarrollado de la siguiente manera:

1. Se hizo la programación de cada película, la cual consistió en calentar la película por arriba de (T_g) del PVA @ 85 °C para poder obtener su forma programada.
2. Se retiró inmediatamente del calor, al mismo tiempo que se les ejerció la fuerza de deformación durante 15 segundos doblando la película a la mitad, quedando con dimensiones de 1.5*1 cm.
3. Una vez retirada la fuerza de deformación y enfriada la muestra durante 120 segundos, se midió el ángulo de fijación (θ_f).
4. Se sometió a la temperatura de evaluación en un rango de 40° C a 80° C con intervalos de 10° C, manteniéndose la película en dicha temperatura evaluada durante 3 minutos.
5. Se retiró la película de manera inmediata y midió el ángulo de recuperación (θ_r).
6. Y por último se evaluó el % de recuperación (n_r) con la siguiente fórmula.

$$\eta = \frac{\theta_f - \theta_r}{\theta_f} \times 100\%$$

La evaluación del SME se realizó cinco veces por cada temperatura fijada para observar el comportamiento promedio de la muestra en estudio.

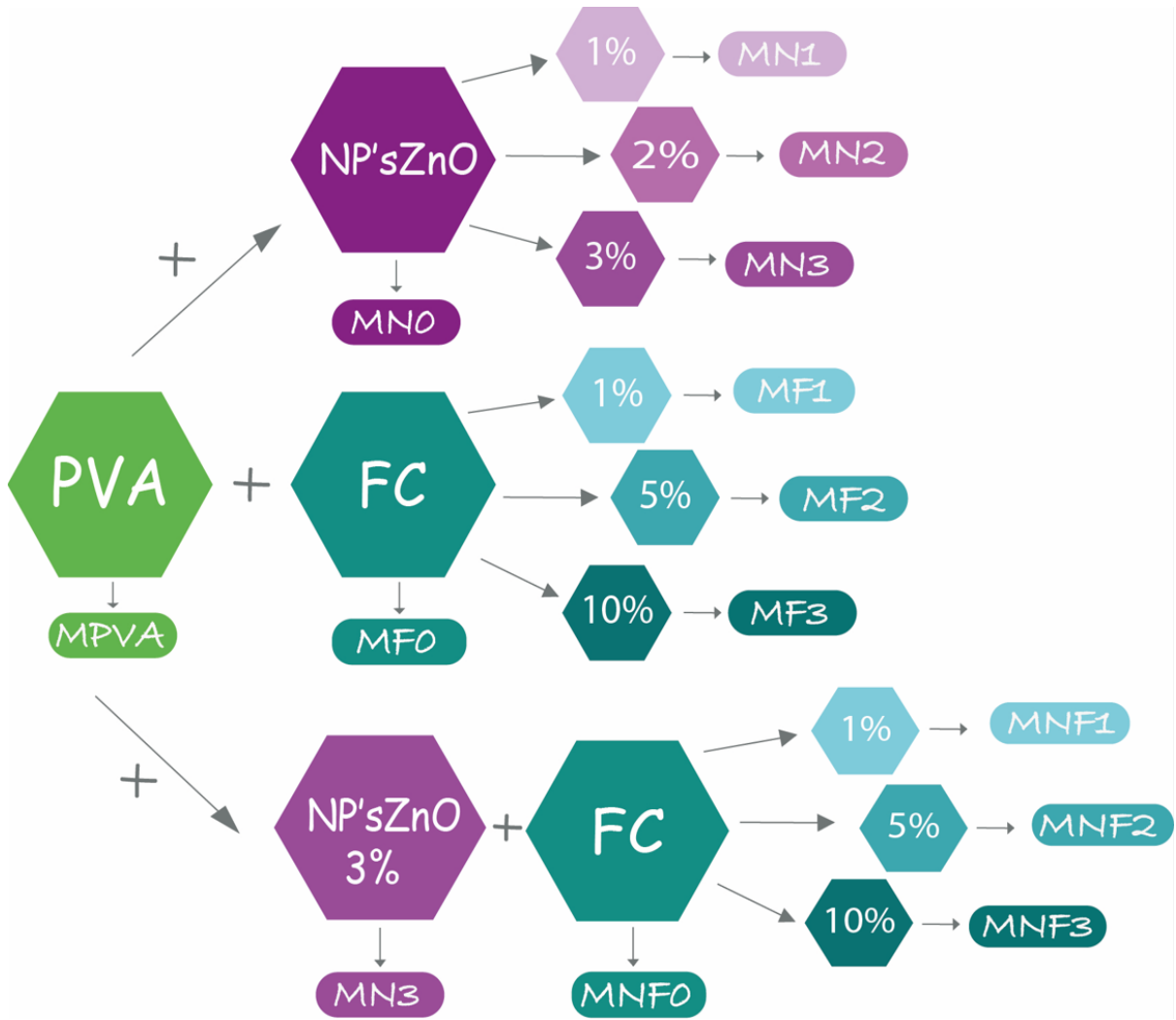


Figura 20. Esquema de combinación para la preparación de las películas.

CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Calorimetría diferencial de barrido / Análisis termogravimétrico (DSC/TGA)

Las técnicas de Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC), son un conjunto de herramientas de gran ayuda en la caracterización de materiales mediante el estudio de la respuesta y sus cambios de temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido (en inglés DSC Differential Scanning Calorimetry), es una técnica experimental dinámica en la cual se mide la diferencia en el flujo de calor y el Análisis termogravimétrico (TGA) mide la pérdida de masa, entre una sustancia y una referencia.

En el caso del DSC, su función es con la temperatura y/o tiempo, mientras ambas son sometidas a un programa de temperatura controlada que van desde los $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta aproximadamente $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera sustancia (procesos endotérmicos y exotérmicos) cuando éstas sufren cambios físicos o químicos permitiendo estudiar la variación de entalpía, pudiendo así determinar calores específicos, puntos de fusión y ebullición, sublimación, descomposición, pureza de compuestos, entalpías de reacción, estabilidad térmica de los materiales y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden[49].

El DSC cuenta con dos metodologías básicas para la realización del estudio:

Dinámico: La muestra es sometida a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante controlado. De esta manera se obtiene la variación de flujo del calor como función de la temperatura.

Isotérmico: Se calienta la muestra inicialmente, hasta una temperatura que se mantiene constante durante el transcurso del ensayo. Así, se obtiene la variación del flujo del calor como función del tiempo.

En la técnica de DSC existen diferentes tipos de materiales de crisoles, los más utilizados son de alúmina, platino y aluminio, su uso depende de la temperatura de análisis de la muestra y el costo del crisol.

El equipo dispone de dos crisoles, en la cual uno de ellos contiene la muestra a analizar y la otra está vacía (crisol de referencia). El equipo cuenta con calefactores individuales para cada crisol y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales regulan el desequilibrio de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambos crisoles, cuando hay un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambos crisoles.

Como regla general puede decirse que todas las transformaciones o reacciones, en sustancias en estado sólido o líquido, que involucren cambios de energía, pueden medirse por la técnica DSC.

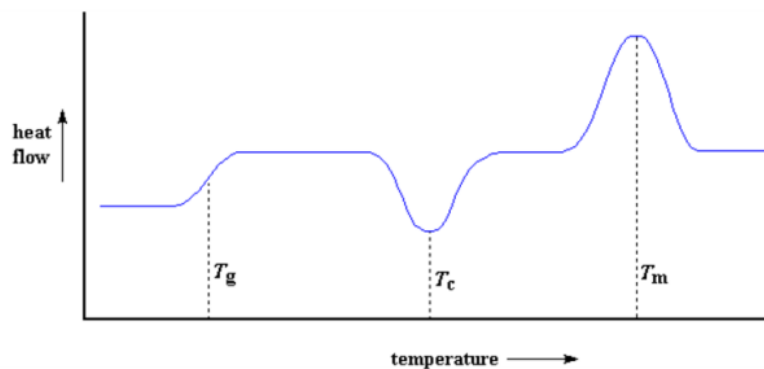


Figura 21. Representación del termograma de análisis de DSC.

La Termogravimetría (TG) está basada en la medición de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra es sometida a una variación de temperatura con el tiempo en una atmósfera controlada, estas variaciones de masa se pueden deber a una pérdida o una ganancia de peso, tales como descomposiciones, deshidrataciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, en la medida en que se incrementa la temperatura. Bajo condiciones controladas de velocidad de

calentamiento y diferentes atmósferas de reacción, las cuales puede ser inerte (N₂, Ar) u oxidante (aire, O₂) / reductores, gases corrosivos, gases de cementación, vapores de líquidos o "atmósfera autogenerada"; así como una variedad de presiones que incluyen: un alto vacío, alta presión, presión constante o una presión controlada; obteniéndose por esta vía las curvas denominadas TG o termogramas (*Fig. 22*) y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (primera derivada de la curva de TGA), la cual representa el porcentaje de peso de la muestra en el eje Y, que puede ser presentado en valor absoluto o en porcentaje, frente a la temperatura o al tiempo en el eje X[50].

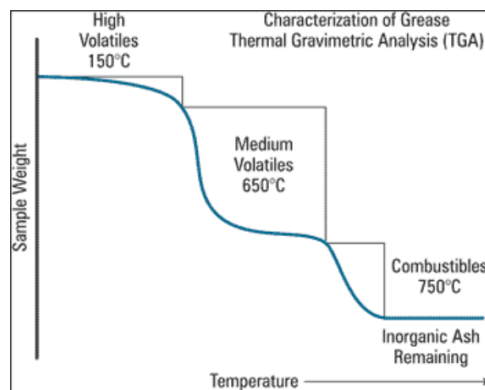


Figura 22. Termograma de análisis de TGA

3.1.1 Equipo

Analizador Termogravimétrico acoplado a un calorímetro diferencial de barrido (TGA-DSC). Modelo: SDT-Q600 TA Instruments: Sólidos, geles y líquidos no volátiles.

Compensación de poder, 30 a 1500°C, velocidades de barrido de 0.1 a 300°/min.



Figura 23. Equipo de análisis de TGA-DSC.

3.1.2 Preparación de la muestra

Las muestras se cargan en crisoles de aluminio con capacidad entre 10-50 mg selladas con una tapa de aluminio que impiden la contaminación del horno en caso de dilatación o descomposición de la muestra. La cantidad de muestra usada puede ser variable, desde fracción de miligramos hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma.

3.2 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) abarca la región del espectro del infrarrojo, con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , esta región se subdivide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

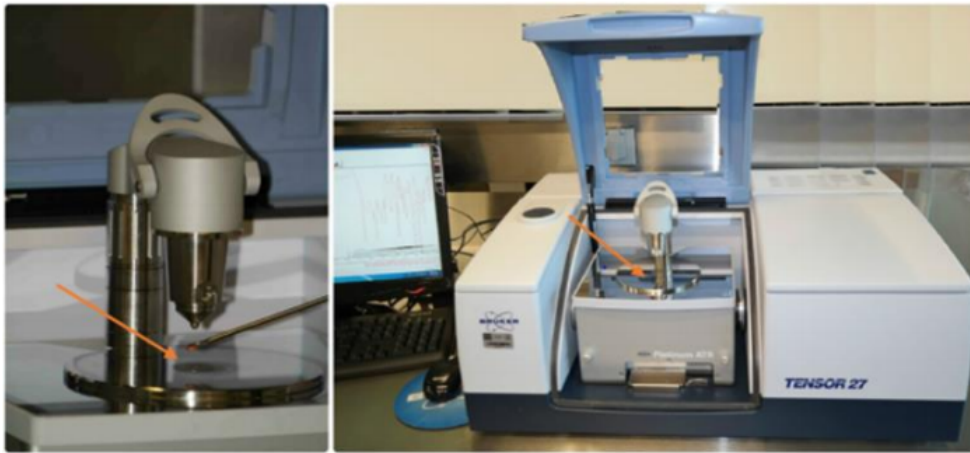
Es una técnica analítica de gran utilidad, la cual permite la identificación de grupos funcionales presentes en sustancias orgánicas e inorgánicas, su principio de funcionamiento se basa en las características de sus grupos funcionales que suelen absorber la radiación infrarroja (cuando una molécula absorbe un fotón, salta de un estado fundamental a un estado excitado) con la consecuente excitación da lugar a varios modos vibracionales y rotacionales de los enlaces entre los átomos al ser irradiados, generando señales muy características que permiten hacer algunas deducciones sobre la naturaleza química de la sustancia en estudio, cuanto más fuerte es el enlace, absorbe a frecuencias más altas, y viceversa.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros[51].

Para interactuar con radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio.

3.2.1 Equipo

Espectroscopía de Infrarrojo, Marca: Bruker, Modelo TENSOR 27 con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante.



*Figura 24. Equipo de análisis de FTIR
Deposición de la muestra en el FTIR del lado izquierdo y equipo de espectroscopia infrarroja del lado derecho.*

3.2.2 Preparación de la muestra.

Se toman la muestra a analizar y se coloca una pequeña cantidad en el Espectrómetro (Fig.24) suficiente para cubrir la ventana del espectrómetro. Para el caso de las películas se debe tomar un pequeño trozo teniendo cuidado de medir la parte que no esté en contacto con el portaobjetos.

3.3 Microscopía electrónica de barrido/Análisis Elemental (SEM/EDS)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite analizar y observar la morfología de materiales de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.) Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) que determina la composición química de la muestra (en porcentaje en peso o en porcentaje atómico) al hacer el análisis elemental se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa permitiendo conocer la naturaleza de la muestra[52].

La técnica del SEM-EDS se basa en que se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de un sólido, teniendo lugar a varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones retrodispersos, electrones Auger, rayos-X, etc., mediante un detector se registra la interacción de los electrones con la superficie del material.

El haz de electrones se genera termoiónicamente por el calentamiento de un filamento de tungsteno, los electrones son acelerados por un diferencial de potencial aplicado entre el cátodo y el ánodo, los electrones emitidos son acelerados por el ánodo, éste haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas formándose la imagen.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios o un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de topografía y composición respectivamente.

En EDS se mide el número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra tras el bombardeo con el haz de electrones y al incidir con la muestra es capaz de excitar un electrón en una capa interior del átomo, haciéndolo saltar a una capa superior con la consiguiente creación de un par electrón-hueco. Un electrón de una capa más externa puede ocupar el dicho hueco, liberando energía en forma de rayos

X. Dado que la energía de estos rayos X es característica de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento desde el que han sido emitidos, el análisis de estos rayos X determina la composición y distribución elemental, es decir su análisis químico de la muestra.

En la *figura 24* se muestra la representación de un microscopio electrónico de barrido, donde se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, que pasa a través de lentes condensadoras de objetivo y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada y otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada antes de volver a emerger a la superficie.

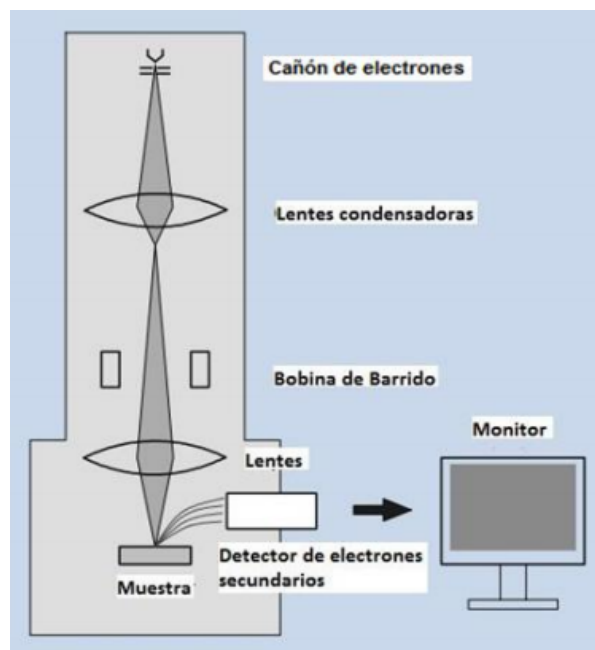


Figura 25. Construcción del SEM

3.3.1 Equipo

Microscopio Electrónico de Barrido. Modelo: JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con detector de electrones retrodispersos, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca BRUKER, con resolución de 137 eV.



Figura 26. Microscopio electrónico de barrido - Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X para análisis elemental y mapeo químico.

3.3.2 Preparación de la muestra

Una de las grandes ventajas del SEM es que muchas especies pueden ser examinadas sin apenas preparación. La muestra se soporta sobre un porta muestras metálico normalmente con pegamento o pintura conductora y se seca. Si el material a medir fuera un aislante, se procede a recubrirlo con un agente conductor, en este caso el recubrimiento se suele llevar a cabo con carbón o metales, dentro de ellos el más empleado es el oro.

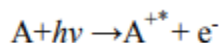
3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, es el método de caracterización de superficies de los sólidos más ampliamente utilizado hoy en día, proporciona un alto contenido de información acerca de la composición atómica de la muestra y, el estado químico de los elementos en la superficie del material, así como el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados[53].

La superficie del sólido se puede definir como la capa atómica más externa, esta capa no es estable con el tiempo y sufre diversas reacciones físico químicas con la atmósfera que la rodea. Así, una "superficie real" consistiría en una capa de reacción contaminada (a menudo por óxidos) de unos 5-10 nanómetros (nm) de espesor, con una rugosidad más o menos pronunciada.

El análisis de la superficie proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. La *figura 25* muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b' , E_b'' y E_b''' , representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia. Uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía conocida como $h\nu$ desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K de energía E_b .

La reacción se puede representar por:



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva más que A.

La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación: $E_b = h\nu - E_k - w$

En esta ecuación w es la llamada *función de trabajo* del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital en el que se encontraba el electrón que ha sido emitido.

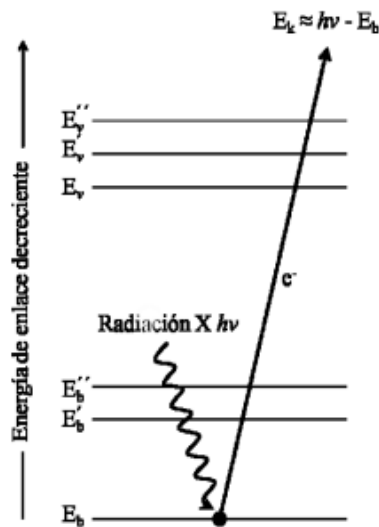


Figura 27. Esquema del proceso del XPS.

3.4.1 Equipo

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Modelo JEOL JPS-9200. Fuente estándar de Aluminio y Magnesio. Fuente monocromática de Aluminio. Fuente de iones Argón para erosionado superficial iónico.

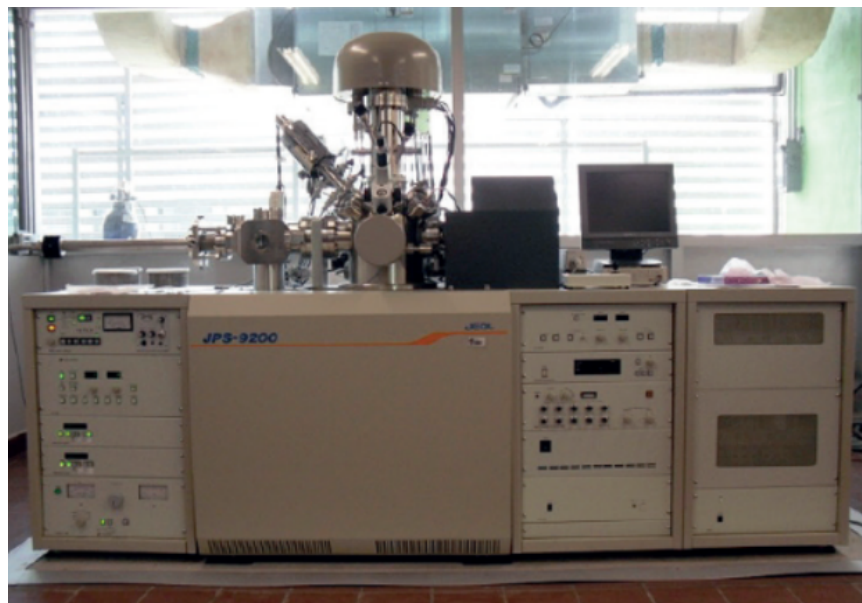


Figura 28. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X.

Las muestras se deben encontrar secas y no han de desprender ningún tipo de gas o vapor que pudiera contaminar las paredes internas del equipo. Tampoco deben descomponerse durante el proceso de irradiación.

Dado que las condiciones de vacío son muy extremas, las muestras deben ser sólidas, sin aceites u otro tipo de materiales que se descompongan o evaporen

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1. Discusión

Los datos a los que se refiere la discusión se encuentran en la sección de anexos, en donde se muestran las diversas caracterizaciones para confirmar la obtención del material híbrido en la matriz de PVA, FC y NPs ZnO. Se analizaron las películas realizadas con diversas técnicas de caracterización, comprobando mediante SEM/EDS la presencia en la matriz polimérica de la FC y las NP's ZnO en sus diferentes porcentajes, observando en el mapeo la formación de agregados de las NP's ZnO en zonas específicas mientras la concentración iba en aumento, así como en el caso de las FC, lo cual demostró su presencia y distribución en la película final.

Mediante los resultados del FTIR se puede corroborar la formación del material híbrido, ya que no se observan alteraciones en las señales características de los grupos funcionales una vez integrados a la matriz polimérica, demostrando así que solamente se llevan a cabo interacciones electrostáticas o enlaces no formales, por ejemplo, puentes de hidrógeno. Los resultados obtenidos por medio de la técnica de XPS respaldan los resultados por FTIR, al no encontrar diferencias en el ambiente químico debidas o atribuibles a la formación de enlaces químicos entre los componentes.

En los estudios de DSC-TGA para evaluar las propiedades térmicas con la adición de las NP's ZnO y la FC se observó que el Tg del material híbrido de MN3 y MNF3 tuvo desplazamiento hacia temperaturas mayores, lo cual, y de acuerdo a lo reportado por varios autores se atribuye a las interacciones entre los grupos hidroxilo del PVA y nanopartículas, debido a que las cadenas del polímero se hacen más rígidas.

Las NP's ZnO y la FC son susceptibles a formar interacciones electrostáticas con los hidroxilos presentes en el PVA presentando ligero desplazamiento hacia temperaturas mayores teniendo un pico endotérmico en la región de 190°C tanto en

el material MN3 y MNF3, la señal se ensancha debido a la presencia de interacciones entre los componentes, lo cual al aumentar la rigidez entre las cadenas del polímero.

Por otra parte, al evaluar el SME se tiene que tener en claro que el estímulo al que es sometido el material híbrido es a diversas temperaturas, donde existe una vibración a nivel molecular de menor o mayor medida, lo que permite tener diferencias de movilidad entre las cadenas de polímero y esta movilidad se modifica de acuerdo a las interacciones entre los diferentes componentes del material híbrido, por lo cual en el porcentaje de recuperación de las películas obtenidas de los materiales híbridos se observó el incremento del porcentaje de adición de las cargas de las FC, una disminución en el % de recuperación, ya que hubo afectación en la estructura del compuesto por un mayor entrecruzamiento debido al aumento de interacciones electrostáticas entre las cadenas de polímero y las FC. Lo anterior provoca un impedimento en la movilidad de las cadenas para regresar a su forma original, por lo tanto, a mayor incremento de FC existe una reducción en la movilidad de las cadenas del material. Por otro lado, cuando la temperatura de programación iba en aumento, el porcentaje de recuperación fue mejorando, debido a que en las moléculas hay mayor vibración y por lo tanto mayor movilidad por lo que se tornan elásticas, por consiguiente, su capacidad de deformación plástica va en ascenso.

4.2 Conclusiones

Se obtuvo el material híbrido a partir del alcohol polivinílico, fibra de celulosa y nanopartículas de óxido de zinc pudiendo evaluar el efecto de memoria de forma, en donde de acuerdo al diseño para obtener el SMH, el PVA aportó la flexibilidad al material, FC como carga de refuerzo y NP's ZnO reforzando la estabilidad térmica y la actividad antimicrobiana, teniendo como estímulo la temperatura.

De acuerdo a los resultados obtenidos se destaca el comportamiento del material para la evaluación del SME, demostrando que el porcentaje de los materiales que se añaden a la matriz polimérica depende su SME, debido a las interacciones principalmente electrostáticas entre los componentes, pues se muestra impacto directamente en la movilidad, por lo tanto, la flexibilidad y acomodo de las moléculas, teniendo como resultados los diversos porcentajes de recuperación del material híbrido.

La incorporación de las cargas reforzantes permitió programar la temperatura al porcentaje deseado. Es de suma importancia obtener un equilibrio de la cantidad adicionada de cada material, de manera que porcentajes altos de cargas producen una reducción en el comportamiento elastomérico, lo que provoca que se obtengan películas con mayor rigidez, afectando considerablemente el SME y por lo tanto el % de recuperación, así como evitar que se lleguen a presentar propiedades anisotrópicas en el material de objeto de estudio. En los nanocompuestos jugaron un papel muy importante al tener propiedades antimicrobianas, favoreciendo la protección de las fibras de celulosa y dando mayor estabilidad térmica con el porcentaje de adición, lo cual repercute en la velocidad de respuesta del material para recuperar la forma original, no se puede exceder su porcentaje, ya que la dispersión disminuye y provoca aglomerados en diferentes regiones.

Una característica importante es evaluar de manera cuantitativa el desempeño del material obtenido. En este sentido, se determinó el porcentaje de recuperación del material como un indicador clave, alcanzando valores del 100% en el material híbrido MNF1. Sin embargo, se observó que al aumentar el porcentaje de fibra de carbono (FC) en la matriz polimérica, tanto visualmente como en el análisis del porcentaje de recuperación, se ven afectadas las propiedades mecánicas.

Es importante destacar que el módulo de elasticidad (SME) disminuye con la adición de un mayor porcentaje de FC a la matriz polimérica. Por lo tanto, en futuras investigaciones se debe considerar la influencia de la longitud, orientación y concentración de las fibras de carbono, ya que estos factores alteran el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción del material, lo cual impacta directamente en el desempeño del porcentaje de recuperación.

IBLIOGRAFÍA

- [1] A. Lendlein and S. Kelch, "Shape-Memory Effect From permanent shape," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 41, no. 12, pp. 2034–2057, 2002, doi: 1433—7851/02/4112-2035.
- [2] Jinsong Leng, Haibao Lu, Yanju Liu, Wei Min Huang, and Shanyi Du, "Shape-Memory Polymers—A Class of Novel Smart Materials," *MRS Bull*, vol. 34, no. November, 2009.
- [3] H. Du and J. Zhang, "Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol)," *Soft Matter*, vol. 6, no. 14, pp. 3370–3376, 2010, doi: 10.1039/b922220k.
- [4] P. Kumar and S. Kumar, "Shape Memory Alloy (SMA) A Multi Purpose Smart Material," pp. 282–285, 2014.
- [5] A. Behera, *Advanced Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: 10.1007/978-3-030-80359-9.
- [6] C. Ménard-Moyon, *Biomedical Applications V*. Elsevier Ltd, 2011. doi: 10.1201/b11122-7.
- [7] K. Otsuka and X. Ren, "Recent developments in the research of shape memory alloys."
- [8] J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, J. Jacob, G. Seno, and J. Editors, "Advanced Structured Materials Shape Memory Polymers, Blends and Composites Advances and Applications." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/8611>
- [9] Y. Xia, Y. He, F. Zhang, Y. Liu, and J. Leng, "A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 6. Wiley-VCH Verlag, Feb. 01, 2021. doi: 10.1002/adma.202000713.
- [10] K. Wang, Y. G. Jia, C. Zhao, and X. X. Zhu, "Multiple and two-way reversible shape memory polymers: Design strategies and applications," *Progress in Materials Science*, vol. 105. Elsevier Ltd, Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100572.
- [11] L. Gu, Y. Jiang, and J. Hu, "Bioinspired poly(vinyl alcohol)-silk hybrids: Two-way water-sensitive shape-memory materials," *Mater Today Commun*, vol. 17, no. October, pp. 419–426, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.10.005.
- [12] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, and H. Purnawali, "Shape memory materials," *Materials Today*, vol. 13, no. 7–8, pp. 54–61, 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70128-0.
- [13] S. Namathoti, R. kumar V.M., and R. S. P.S., "A review on progress in magnetic, microwave, ultrasonic responsive Shape-memory polymer composites," *Mater Today Proc*, vol. 56, pp. 1182–1191, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.151.
- [14] T. Duerig, A. Pelton, and D. Sto, "An overview of nitinol medical applications," vol. 275, pp. 149–160, 1999.

- [15] W. M. Huang *et al.*, “Shaping tissue with shape memory materials,” *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 65, no. 4, pp. 515–535, 2013, doi: 10.1016/j.addr.2012.06.004.
- [16] K. Uto, C. A. DeForest, and D. H. Kim, “Soft Shape-Memory Materials,” *Biomaterials Nanoarchitectonics*, vol. 13, no. 7–8, pp. 237–251, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-37127-8.00014-5.
- [17] T. Mu, L. Liu, X. Lan, Y. Liu, and J. Leng, “Shape memory polymers for composites,” *Compos Sci Technol*, vol. 160, pp. 169–198, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.03.018.
- [18] A. Lendlein and R. Langer, “Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications,” *Science (1979)*, vol. 296, no. 5573, pp. 1673–1676, 2002, doi: 10.1126/science.1066102.
- [19] M. Behl and A. Lendlein, “Shape-memory polymers,” *Materials Today*, vol. 10, no. 4, pp. 20–28, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70047-0.
- [20] L. Sun *et al.*, “Stimulus-responsive shape memory materials: A review,” *Materials and Design*, vol. 33, no. 1, pp. 577–640, Jan. 2012. doi: 10.1016/j.matdes.2011.04.065.
- [21] R. Liang, L. Wang, H. Yu, A. Khan, B. Ul Amin, and R. U. Khan, “Molecular design, synthesis and biomedical applications of stimuli-responsive shape memory hydrogels,” *European Polymer Journal*, vol. 114. Elsevier Ltd, pp. 380–396, May 01, 2019. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.03.004.
- [22] Lai Alan Department of Materials Science and Engineering, “Shape memory ceramics”.
- [23] H. Gu *et al.*, “Introducing advanced composites and hybrid materials,” 2017.
- [24] M. Raj *et al.*, “Shape Memory Composites Based on Polymers and Metals for 4D Printing Processes, Applications and Challenges.”
- [25] J. E. Moreno-marcelino, A. R. Vilchis-nestor, and G. López-téllez, “Shape memory hybrid based on polyvinyl alcohol and OD silver nanoparticles,” *Polym Test*, p. 106668, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106668.
- [26] B. Lebeau and P. Innocenzi, “Hybrid materials for optics and photonics,” *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 2, pp. 886–906, 2011, doi: 10.1039/c0cs00106f.
- [27] C. Sanchez, G. J. D. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, and V. Cabuil, “Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3061–3083, 2001, doi: 10.1021/cm011061e.
- [28] D. Kashyap, S. S. Gaur, and S. Kanagaraj, “Development of hybrid shape memory polyurethane composites for endovascular applications,” *Mater Today Commun*, p. 100751, 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100751.
- [29] J. Teng, Z. Wang, J. Liu, and X. Sun, “Thermodynamic and shape memory properties of TPI/HDPE hybrid shape memory polymer,” *Polym Test*, vol. 81, no. November 2019, p. 106257, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106257.

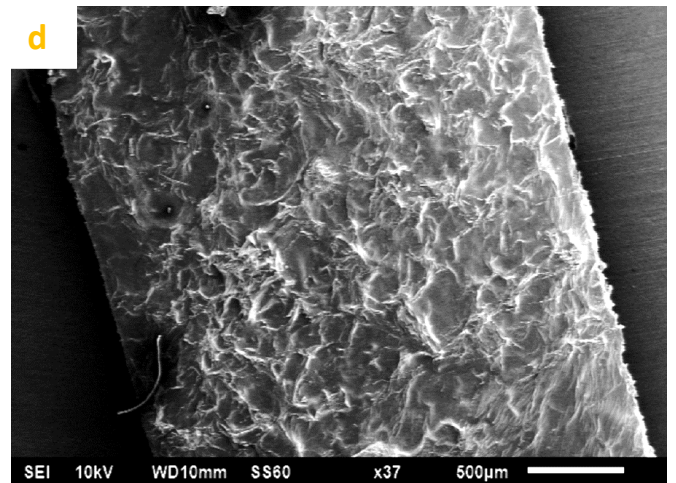
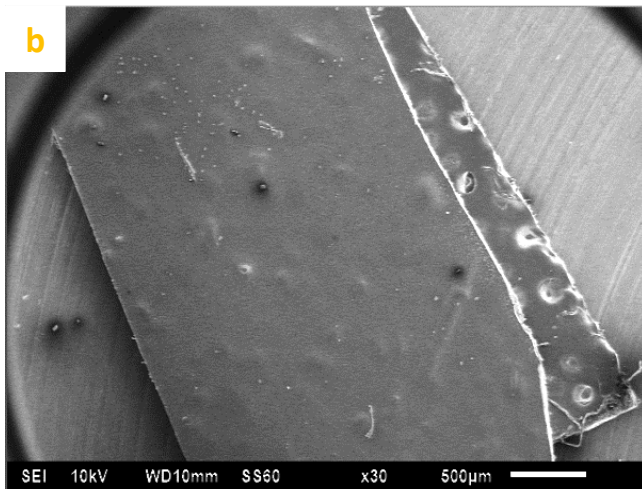
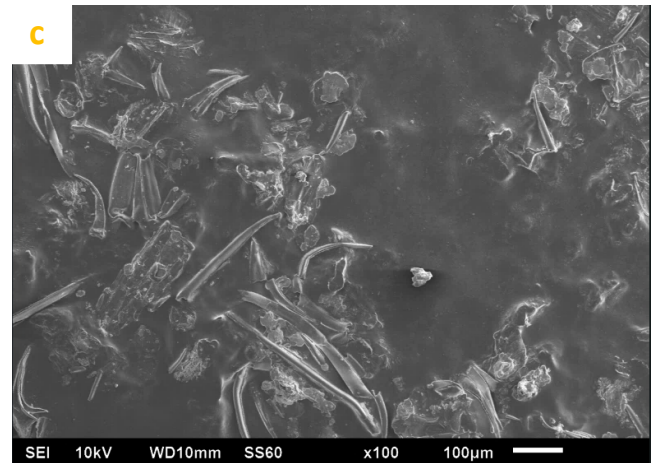
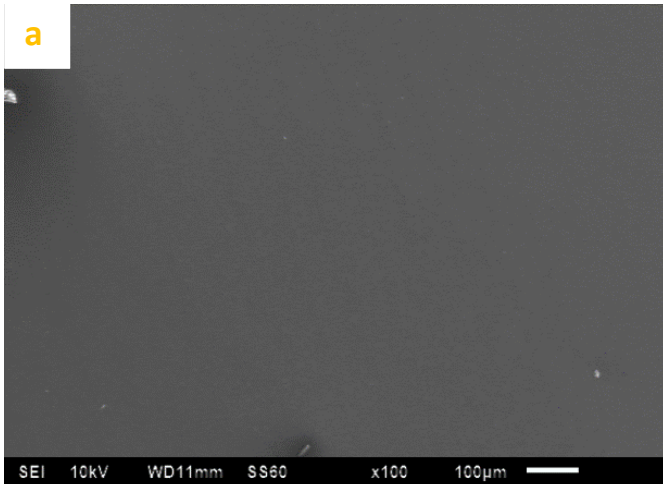
- [30] S. Paonessa, N. Barbani, E. C. Rocchietti, C. Giachino, and C. Cristallini, "Design and development of a hybrid bioartificial water-induced shape memory polymeric material as an integral component for the anastomosis of human hollow organs," *Materials Science & Engineering C*, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.039.
- [31] B. Huang, H. He, H. Liu, W. Wu, Y. Ma, and Z. Zhao, "Mechanically Strong , Heat-Resistant , Water-Induced Shape Memory Poly (vinyl alcohol)/ Regenerated Cellulose Biocomposites via a Facile Co-precipitation Method," *Biomacromolecules*, vol. 20, pp. 3969–3979, 2019, doi: 10.1021/acs.biomac.9b01021.
- [32] L. Gu, Y. Jiang, and J. Hu, "Bioinspired poly (vinyl alcohol) -silk hybrids : Two-way water-sensitive shape-memory materials," *Mater Today Commun*, vol. 17, no. October, pp. 419–426, 2018, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.10.005.
- [33] V. K. Kotharangannagari and K. Krishnan, "Biodegradable hybrid nanocomposites of starch/lysine and ZnO nanoparticles with shape memory properties," *JMADE*, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.046.
- [34] C. C. Demerlis and D. R. Schoneker, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/foodchemtox
- [35] S. Mallakpour and V. Behranvand, "Green hybrid nanocomposites from metal oxides, poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone): Structure and chemistry," in *Hybrid Polymer Composite Materials: Structure and Chemistry*, Elsevier Inc., 2017, pp. 263–289. doi: 10.1016/B978-0-08-100791-4.00010-0.
- [36] S. Choudhary and R. J. Sengwa, "ZnO nanoparticles dispersed PVA–PVP blend matrix based high performance flexible nanodielectrics for multifunctional microelectronic devices," *Current Applied Physics*, vol. 18, no. 9, pp. 1041–1058, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.cap.2018.05.023.
- [37] H. P. Toledo-Jaldin *et al.*, "Cu(II) adsorption from aqueous solutions using the inner and outer portions of sugarcane bagasse," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 44, no. 11, pp. 6667–6688, 2018, doi: 10.1007/s11164-018-3515-9.
- [38] A. Lakshmanan, "Physical and chemical properties of wool fibers," in *Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*, Elsevier, 2022, pp. 49–71. doi: 10.1016/b978-0-12-824056-4.00011-x.
- [39] J. J. Locane, "I. Fundamentos," *Miradas locales en tiempos globales*, pp. 23–96, 2019, doi: 10.31819/9783954878840-003.
- [40] F. A. O. Fernandes, S. Jose, and S. Thomas, "Introduction to natural fiber composites," in *Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*, Elsevier, 2022, pp. 1–13. doi: 10.1016/b978-0-12-824056-4.00021-2.
- [41] P. H. Sankar, Y. V. M. Reddy, K. H. Reddy, M. A. Kumar, and A. Ramesh, "The Effect of Fiber Length on Tensile Properties of Polyester Resin Composites Reinforced by the Fibers of *Sansevieria trifasciata*," *International Letters of Natural Sciences*, vol. 8, pp. 7–13, 2015, doi: 10.18052/www.scipress.com/ilns.8.7.

- [42] L. Ranakoti and B. Gangil, "Synthesis and surface treatments of bio-based fibers," in *Advances in Bio-Based Fiber: Moving Towards a Green Society*, Elsevier, 2021, pp. 21–32. doi: 10.1016/B978-0-12-824543-9.00021-9.
- [43] T. P. Nguyen, P. B. Tan, and T. Le, "Effect of poly(vinyl alcohol) (PVA) capping agent on structural, photoluminescent and photometric properties of ZnO nanoparticles," *Opt Mater (Amst)*, vol. 125, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112132.
- [44] J. L. Gallego, "Películas Nanoestructuradas de Óxido de Zinc (ZnO) Zinc oxide nanostructured thin films," *Scientia et Technica*, vol. 39, no. 0122–1701, pp. 416–421, 2008.
- [45] V. K. Kotharangannagari and K. Krishnan, "Biodegradable hybrid nanocomposites of starch/lysine and ZnO nanoparticles with shape memory properties," *Mater Des*, vol. 109, pp. 590–595, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.046.
- [46] Ecchabi, "Compressibility and relaxation models for fibrous reinforcements in LCM," *International Journal of Material Forming*, vol. 1, pp. 185–188, 2008, doi: 10.1007/s12289-008-0.
- [47] K. S. Siddiqi, A. ur Rahman, Tajuddin, and A. Husen, "Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes," *Nanoscale Res Lett*, vol. 13, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2532-3.
- [48] L. Urbina *et al.*, "Hybrid and biocompatible cellulose/polyurethane nanocomposites with water-activated shape memory properties," *Carbohydr Polym*, vol. 216, no. March, pp. 86–96, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.04.010.
- [49] D. Venegas, "Calorimetria diferencial de barrido," *Termodinámica*, no. January, pp. 1–6, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.12849.79204.
- [50] E. Manals, M. Penedo, and G. Giralt, "Análisis y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales," *Tecnología Química*, vol. XXXI, no. 2, p. 9, 2011, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/pdf/4455/445543773005.pdf>
- [51] C. C. Fagan, "Infrared spectroscopy," *Food Engineering Series*, pp. 73–101, 2014, doi: 10.1007/978-1-4939-0311-5_4.
- [52] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Micros id X-Ray Microanalysis*. 2003.
- [53] J. D. Andrade, "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers," *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*, 2012, doi: 10.1007/978-1-4684-8610-0.

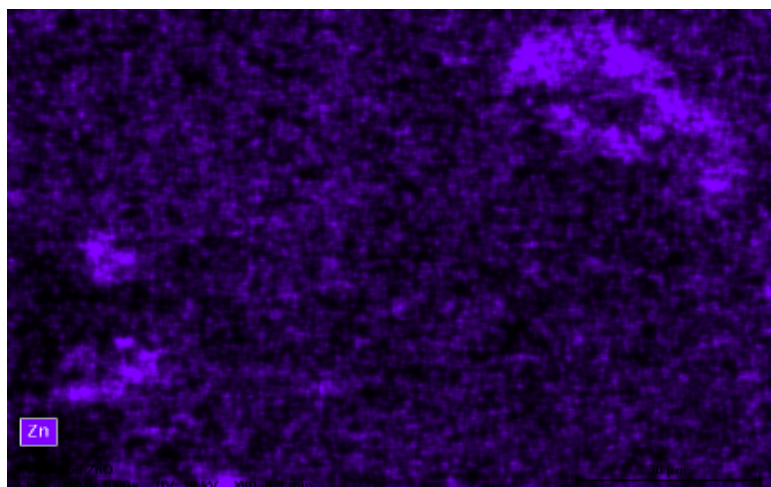
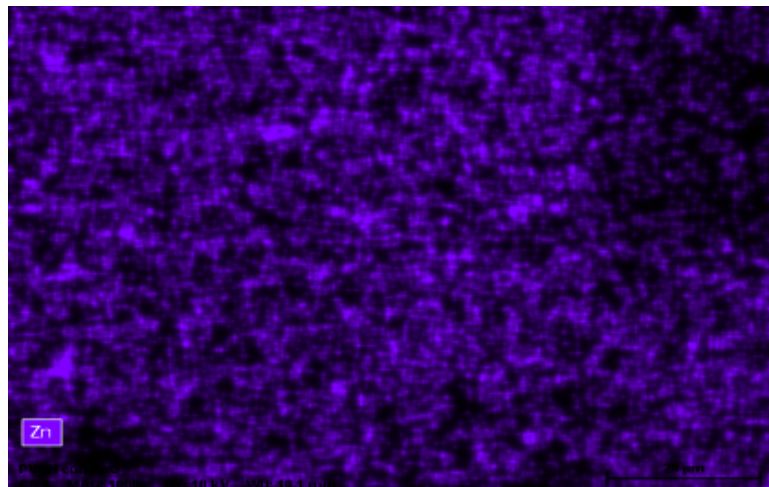
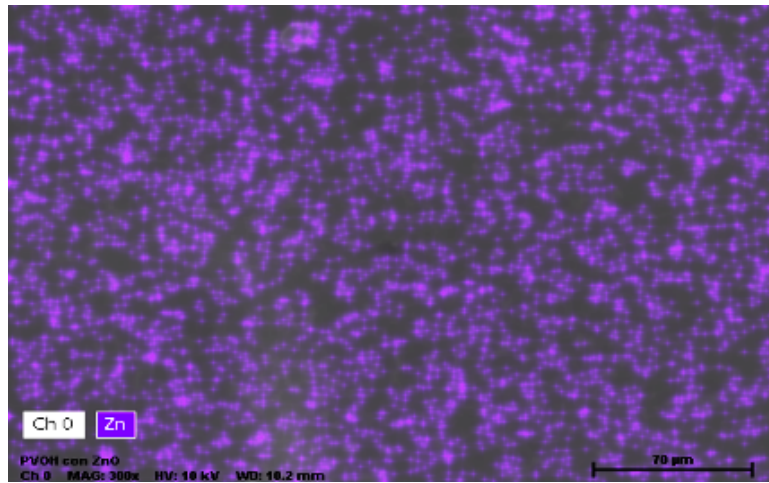
ANEXOS

SEM-EDS

Imágenes de SEM mostrando la morfología superficial de las muestras: a) MPVA, b) MNF1, c) MNF2, d) MNF3.



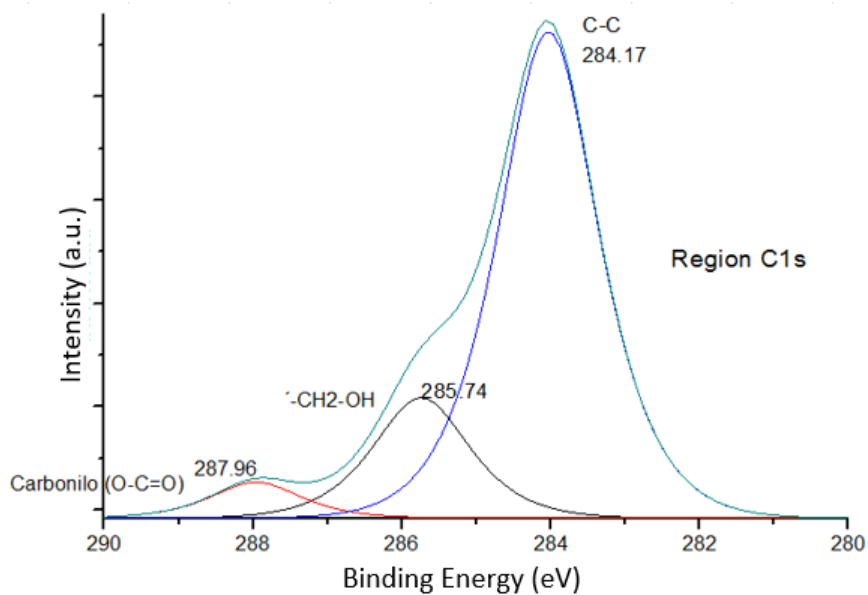
Mapeo químico elemental de los materiales híbridos, de arriba hacia abajo: MNF1, MNF2, MNF3.



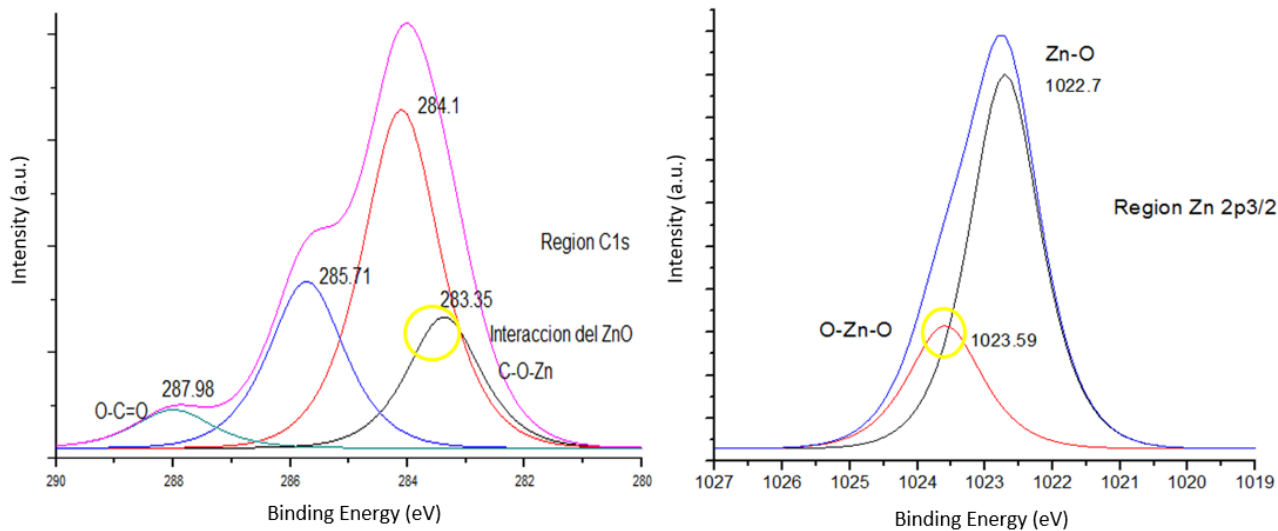
XPS

Resultados de XPS de las muestras MPVA, MN3 y MNF3.

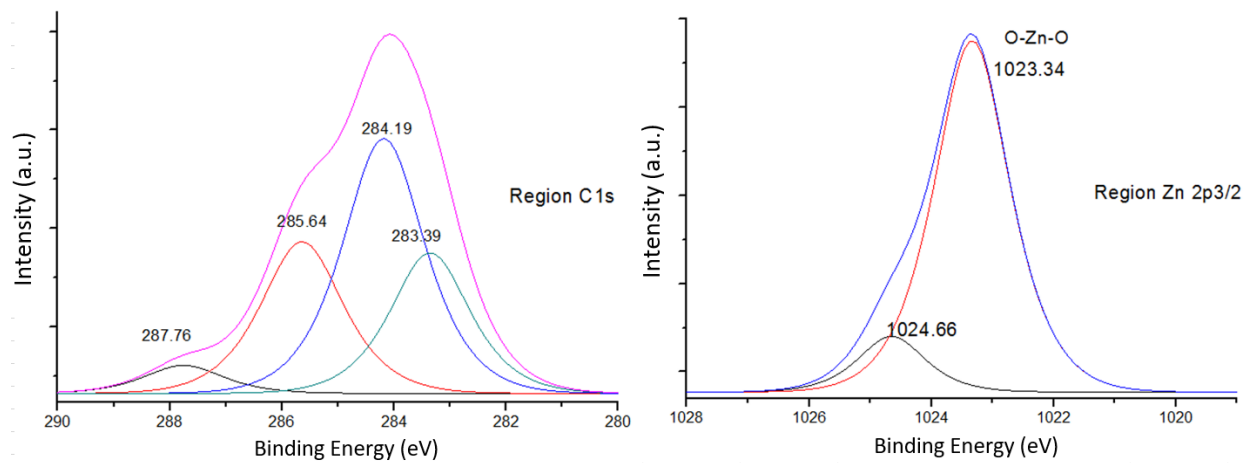
Muestra MPVA



Muestra MN3

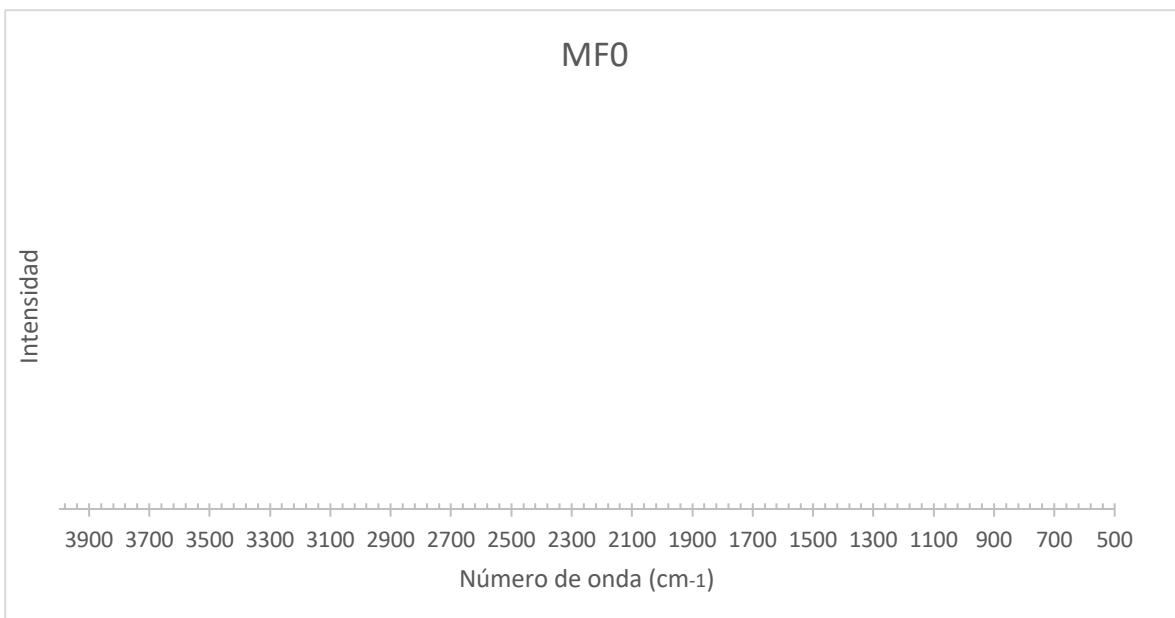
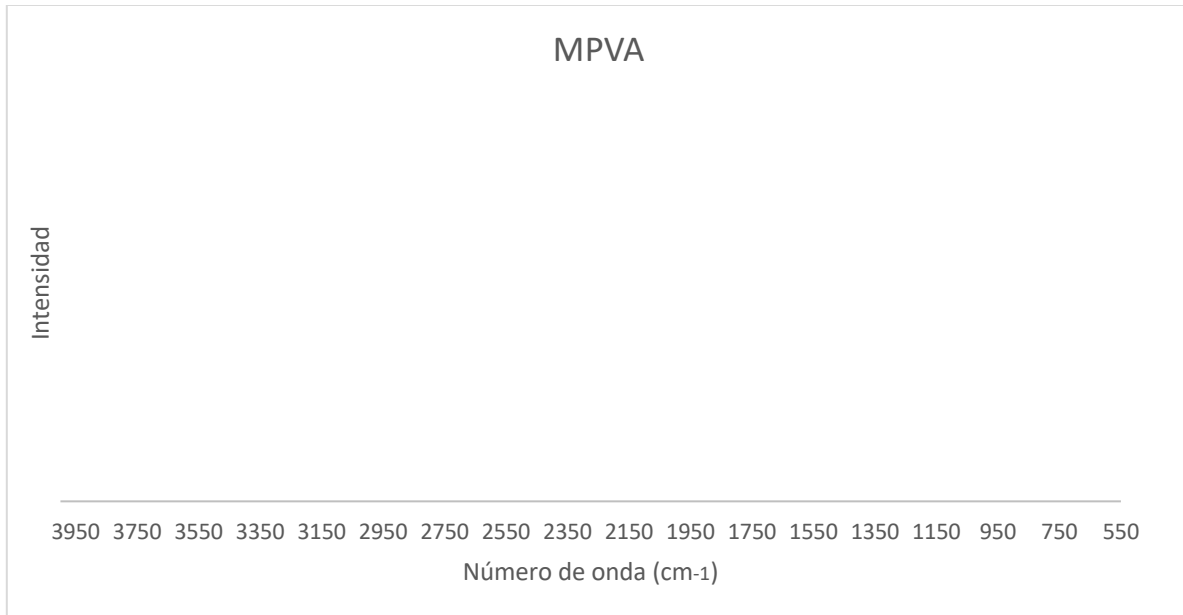


Muestra MNF3



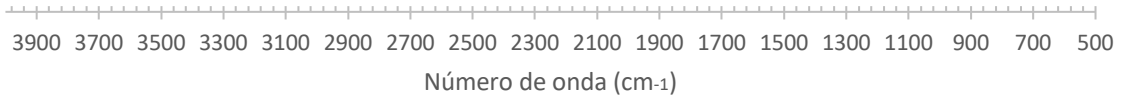
FTIR

Espectro de las películas obtenidas MPVA, MF0, MN1, MN2, MN3 y MNF1, MNF2 y MNF3.



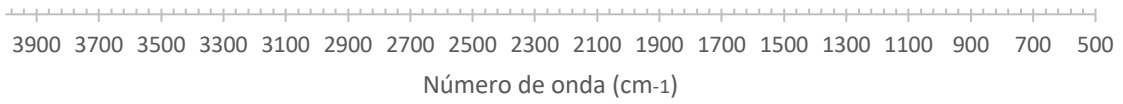
MN1

Intensidad



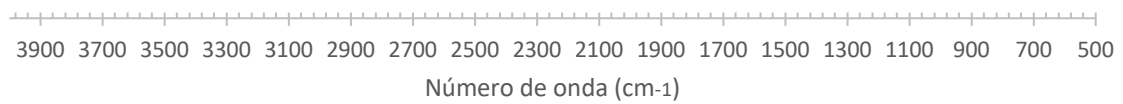
MN2

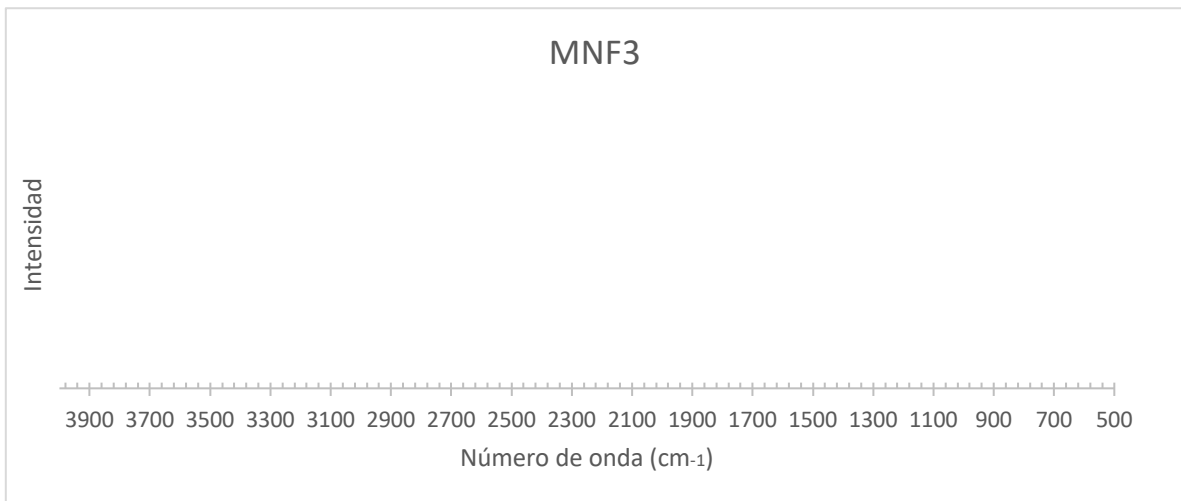
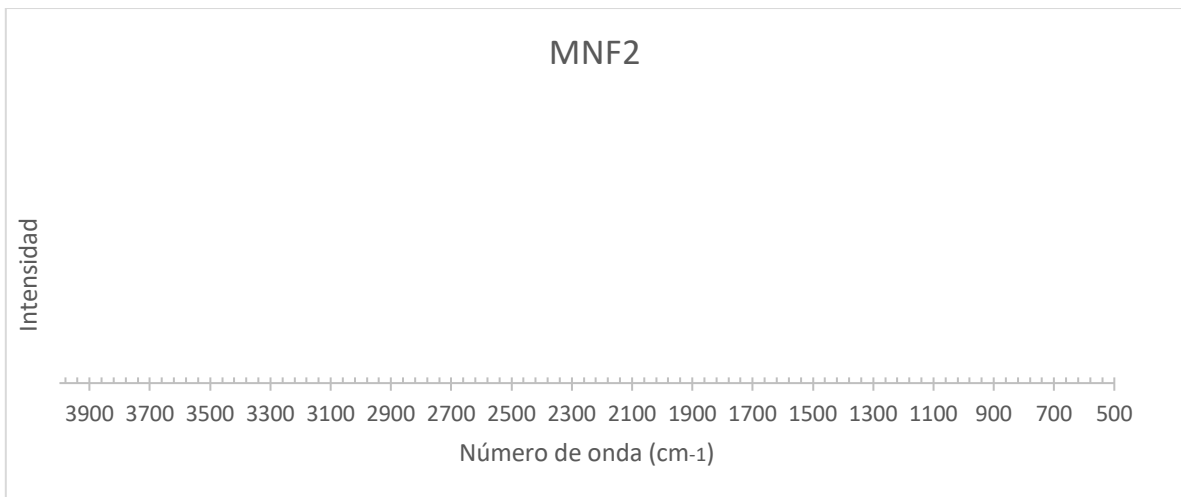
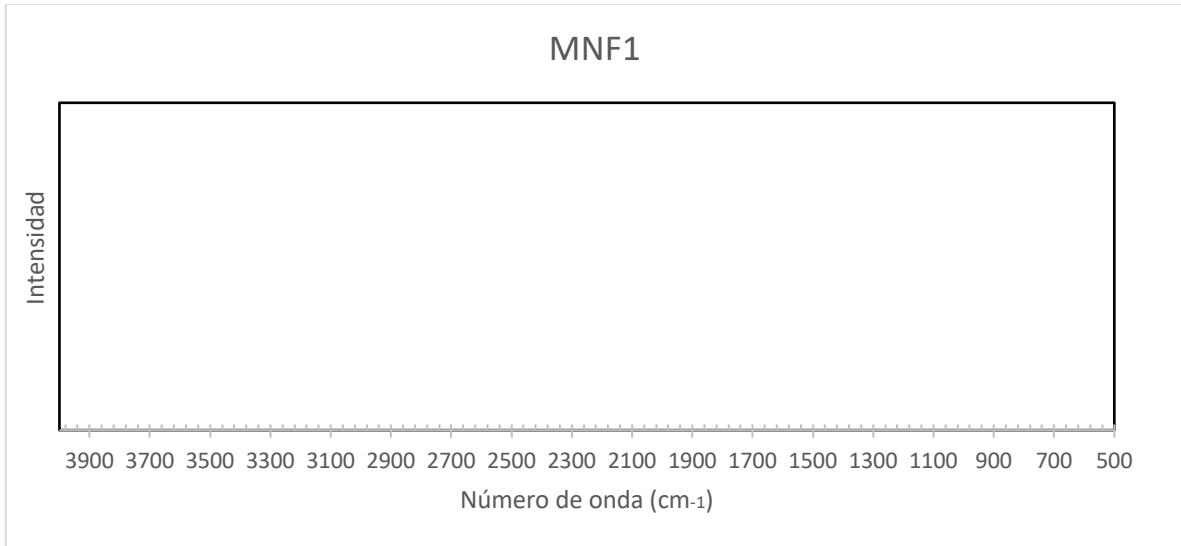
Intensidad



MN3

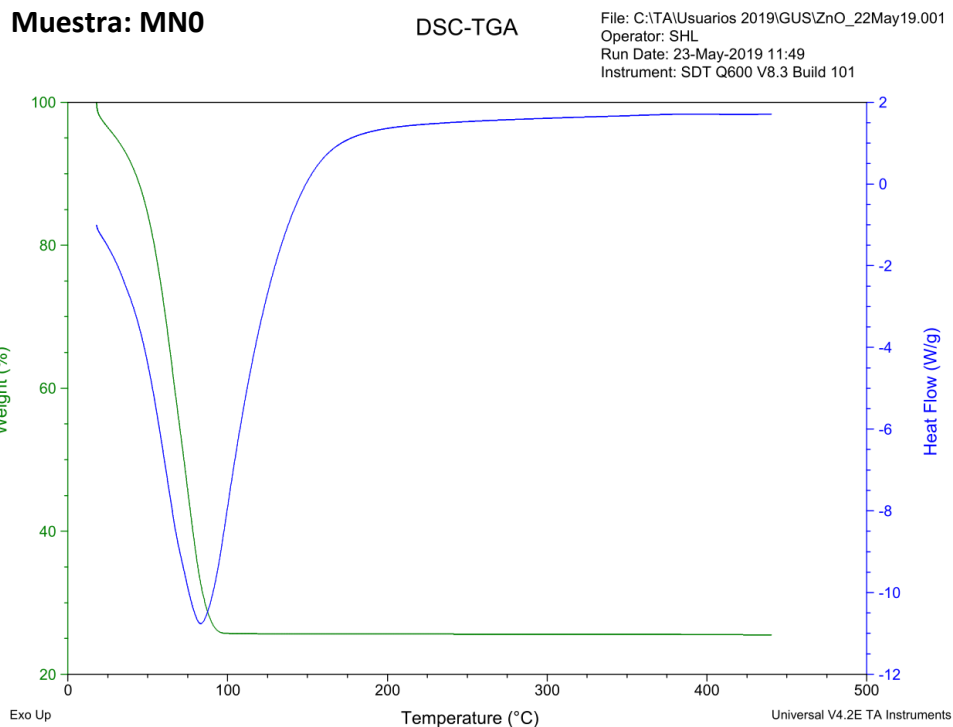
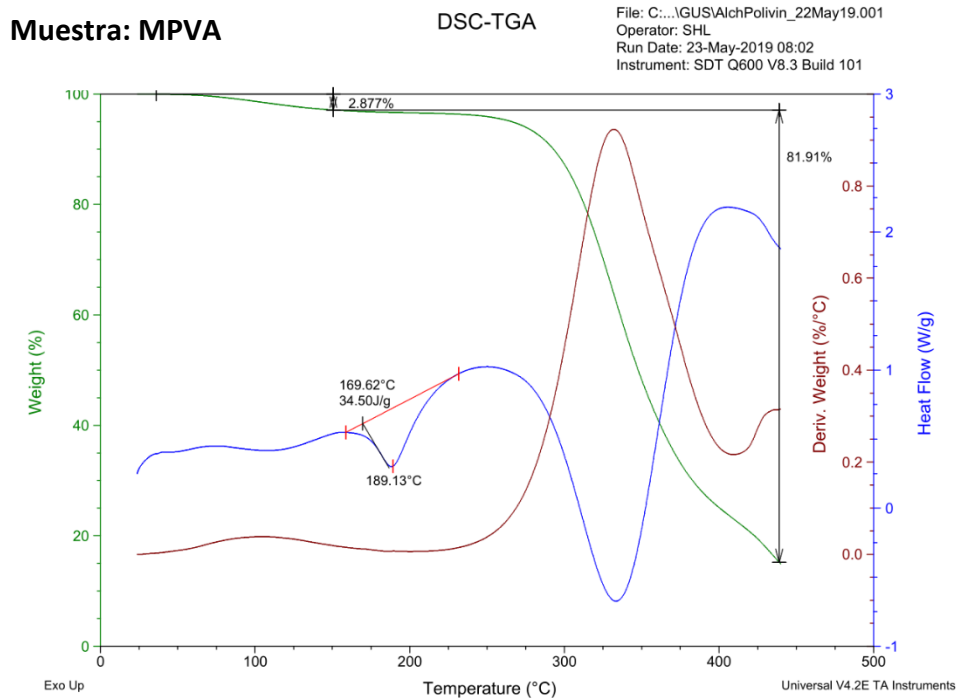
Intensidad





DSC-TGA

Análisis termogravimétricos del blanco (MPVA) Blanco, MN0 (NP's ZnO) y MFO (fibra de celulosa)

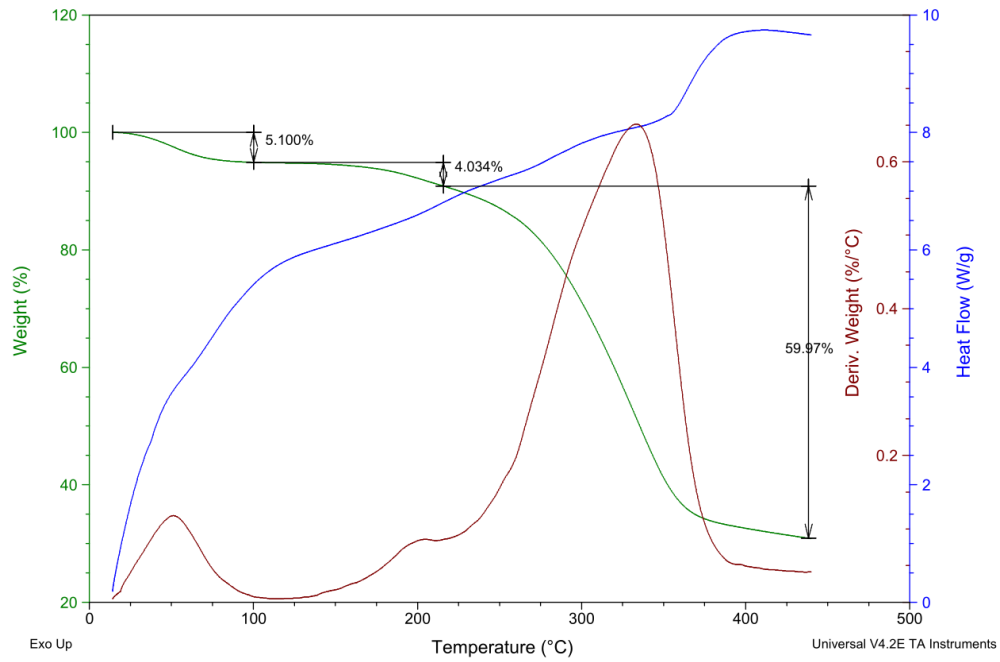


Muestra: MF0

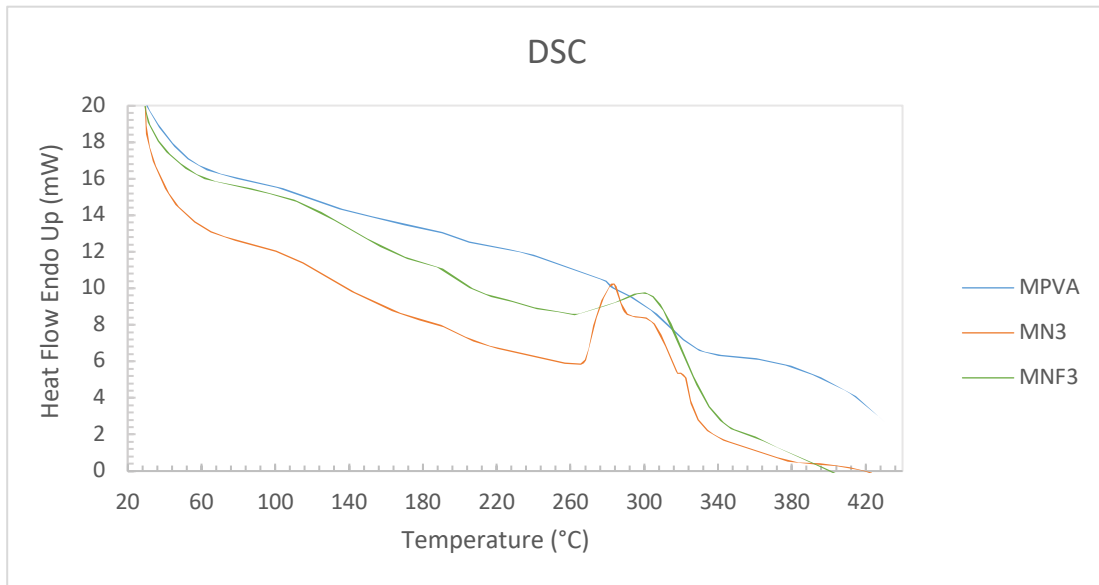
DSC-TGA

File: C:\...GUS\Fibra celulosa_22May19.001
Operator: SHL
Run Date: 23-May-2019 07:16
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

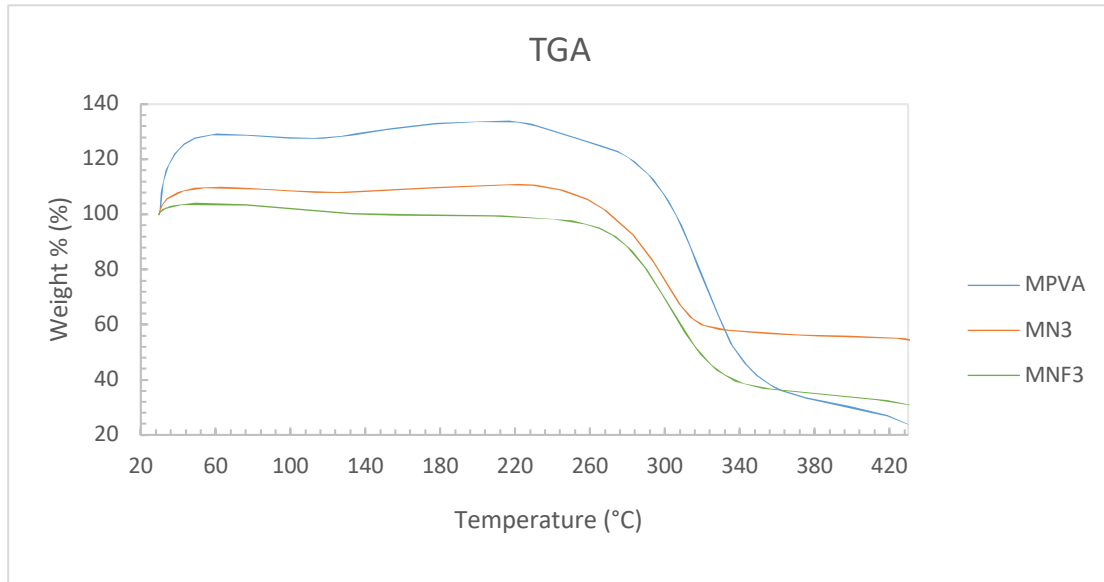
19



DSC realizado al blanco MPVA (azul), muestra MN3 (naranja) y MNF3 (verde).



TGA realizado al blanco (MPVA) representado en color azul, muestra MN3 (naranja) y MNF3 (verde).



Comportamiento de memoria de forma

Porcentajes de recuperación.

Temperatura programada (°C)	% Recuperación			
	MPVA	MNF1	MNF2	MNF3
40	75.6	0	0	0
50	83.3	1	18.1	8.3
60	91.1	42.6	58.3	26.4
70	100	46.7	69.4	41.1
80	100	100	74.1	70.4