



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**“OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA VÍA  
HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS A  
PARTIR DE DESECHOS TEXTILES DE ALGODÓN”**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:  
**LICENCIADO EN QUÍMICA**

Presenta:

**RAÚL ALEJANDRO ROSALES MIGUEL**

Director de tesis:

**Dr. José Albino Moreno Rodríguez**

Asesor de tesis:

**Dr. Efraín Rubio Rosas**







BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



OFICIO C.Q./CT 020 A/2025

Dr. Henoc Flores Segura  
Director Facultad de Ciencias Químicas  
Presente.

OFICIO DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Título de la Tesis:

“Obtención de Nanocelulosa vía Hidrotermal asistida por Microondas a partir de desechos textiles de Algodón”

Comisión Revisora:

Presidente: Dra. María Luisa Roxana Licona Ibarra

Firma: \_\_\_\_\_

Secretario: Dr. José Genaro Carmona Gutiérrez

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal: Dr. Franchescoli Didier Velázquez Herrera

Firma: \_\_\_\_\_

Los integrantes de la Comisión Revisora comunicamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de licenciatura de **Química** que presenta la estudiante **Raúl Alejandro Rosales Miguel**, bajo la dirección del **Dr. José Albino Moreno Rodríguez** y codirección de **Dr. Efraín Rubio Rosas** por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el estudiante presente su defensa y examen, con número de matrícula **201621722**.

Atentamente

Comisión revisora

“Pensar bien, para vivir mejor”

H. Puebla de Z., 8 de mayo de 2025



c.c.p. Archivo

## **DEDICATORIA**

A ese “ente abstracto” al que los seres humanos denominan “Dios”. Porque “Él” ha dispuesto las circunstancias para que todo fuera posible.

A mis padres, Bertha y Raúl. Porque literalmente, les debo todo. Sin ustedes no estaría aquí.

A mis hermanos, Jimena y Mateo. Porque ustedes son el impulso que mueve mi acción.

A mis tíos, Felipe y Rogelio (†). Gracias por su apoyo, consejos y guía.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Efraín. Por su paciencia, guía y el apoyo incondicional recibido durante mi carrera.

A mis profesores de carrera. Por su vocación y compromiso con la formación de  
profesionistas de calidad.

A mis compañeros de carrera. Por las aventuras y el tiempo juntos. Ustedes hicieron mejor  
la experiencia de estudiar esto.

**–Lo que hace importante a tu rosa, es el tiempo que le  
has dedicado.**

**Saint-Exupéry**

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>RESUMEN</b> .....	12
<b>ANTECEDENTES</b> .....	14
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	15
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	15
<b>HIPÓTESIS</b> .....	15
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	16
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	16
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	17
1.1 Residuos textiles: tratamientos fisicoquímicos en la industria del algodón (plisado y textil) .....	17
1.2 Algodón farmacéutico (quirúrgico) .....	18
1.3 Algodón textil .....	19
1.4 Celulosa.....	19
1.5 Hemicelulosas .....	22
1.6 Lignina .....	22
1.7 Nanocelulosa.....	24
1.8 Diferencias entre celulosa microcristalina y nanocristalina .....	26
1.9 Aplicaciones de la nanocelulosa .....	26
1.10 Fuentes de materia prima.....	27
1.11 Métodos de obtención convencionales.....	29
1.12 Métodos de obtención alternativos (solventes de celulosa, obtención asistida por microondas y ultrasonido).....	31
1.13 Funcionalización y aplicaciones en la remediación de agua.....	33
<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	35
2.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) .....	35
2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	36
2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y espectroscopía de Rayos X de energía Dispersiva (SEM-XEDS) .....	38
2.4 Microscopía de Barrido por Sonda (SPM) y Microscopía de Fuerza Atómica .....	38
2.5 Microscopía Óptica.....	39
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	40
<b>MATERIALES Y EQUIPOS</b> .....	40
3.1 Materia prima.....	40

3.2 Reactivos .....	40
3.3 Material de laboratorio .....	40
3.4 Equipos instrumentales .....	41
<b>METODOLOGÍA</b> .....	41
3.5 Hidrólisis convencional con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de las fibras de algodón plisado para la obtención de nanocristales (NCC 1 y NCC 2) .....	41
3.6 Alternativas para la disolución de celulosa a partir de las fibras textiles .....	45
3.7 Hidrólisis de control con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en el reactor de microondas.....	46
3.8 Disolución de las fibras textiles empleando otros disolventes en el reactor de microondas	47
3.9 Modificación superficial de NCC 2.....	49
3.10 Hidrólisis de las fibras textiles en el reactor de microondas empleando ácido acético como disolvente catalizado por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	50
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	52
Espectroscopía de Infrarrojo Por Transformada De Fourier (FTIR).....	52
4.1 Sigmacell y algodón plisado .....	52
4.2 Algodón plisado vs. su hidrolizado con ácido sulfúrico .....	54
4.3 Fibra textil chamarra vs. hidrolizado A.....	57
4.4 Fibra textil playera vs. hidrolizado B.....	59
4.5 NCC modificados con ácido cítrico.....	61
4.6 NCC modificados con urea-NaOH.....	62
4.7 Análisis de los resultados de los índices de cristalinidad LOI, TCI y HBI calculados mediante FTIR de las materias primas y los hidrolizados .....	63
Difracción de Rayos X (DRX).....	65
5.1 Algodón plisado .....	65
5.2 Algodón plisado y NCC 2 .....	69
5.3 Algodón plisado vs. NCC 2 vs. NCC 2 cristalizado .....	72
5.4 Textil (chamarra) y su hidrolizado (A) .....	75
5.5 Textil (playera) y su hidrolizado (B) .....	78
5.6 Análisis de los resultados de FTIR y DRX de las materias primas y los hidrolizados (comparación de los índices de cristalinidad calculados mediante ambas técnicas).....	81
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	83
6.1 Micrografías del algodón plisado y sus hidrolizados .....	83
6.2 Micrografías de los hidrolizados textiles.....	89
Microscopía De Fuerza Atómica (AFM) .....	91
7.1 Micrografías del hidrolizado textil con ácido acético.....	91
Microscopía Óptica.....	93

8.1 Fibras de algodón plisado bajo el microscopio óptico .....	93
<b>CONCLUSIONES</b> .....	96
<b>RECOMENDACIONES PARA POSTERIORES INVESTIGACIONES</b> .....	98
<b>REFERENCIAS</b> .....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de las interacciones por puentes de hidrógeno inter e intramoleculares entre dos cadenas de celulosa .....	20
<b>Figura 2.</b> Unidad de celobiosa en la celda cristalina monocónica. ....	21
<b>Figura 3.</b> Monosacáridos componentes de las hemicelulosas .....	22
<b>Figura 4.</b> Unidades constituyentes del heteropolímero de lignina .....	23
<b>Figura 5.</b> Unidad estructural del heteropolímero de lignina .....	24
<b>Figura 6.</b> Equipo de destilación simple en el que se realizó la hidrólisis ácida de las fibras de algodón plisado. ....	42
<b>Figura 7.</b> Apariencia del hidrolizado NCC 1 con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de las fibras de algodón plisado .....	42
<b>Figura 8.</b> Comparación de la apariencia de las fibras de algodón antes y después del tratamiento ácido (microscopía óptica). ....	43
<b>Figura 9.</b> Apariencia de la suspensión de NCC 1.....	43
<b>Figura 10.</b> Apariencia del hidrolizado de las fibras de algodón plisado (NCC 2) vistas en microscopio óptico .....	44
<b>Figura 11.</b> Textiles de algodón bajo el microscopio óptico.....	45
<b>Figura 12.</b> Reactor de digestión por microondas. ....	46
<b>Figura 13.</b> Comparativa de los cristales de celulosa NCC 2 funcionalizados. ....	50
<b>Figura 14.</b> Espectro de infrarrojo de la celulosa pura Sigmacell y el algodón plisado.....	52
<b>Figura 15.</b> Espectro de infrarrojo del algodón plisado comparado con su hidrolizado .....	54
<b>Figura 16.</b> Espectro de infrarrojo de la fibra textil chamarra comparado con su hidrolizado.....	57
<b>Figura 17.</b> Espectro de infrarrojo de la fibra textil playera comparado con su hidrolizado. ....	59
<b>Figura 18.</b> Espectro de infrarrojo del algodón plisado y de los cristales NCC 2 funcionalizados con ácido cítrico. ....	61
<b>Figura 19.</b> Espectro de infrarrojo del algodón plisado y de los cristales NCC 2 funcionalizados con NaOH/Urea .....	62
<b>Figura 20.</b> Patrón de difracción de rayos X del algodón plisado. ....	65
<b>Figura 21.</b> Características de la celda cristalina de la celulosa. ....	66
<b>Figura 22.</b> Patrones de difracción de celulosa calculados teóricamente. ....	68

<b>Figura 23.</b> Comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X del algodón plisado y el hidrolizado del algodón (NCC 2).....	69
<b>Figura 24.</b> Ampliación de la zona paralela escogida para realizar el ajuste de patrones de difracción.....	71
<b>Figura 25.</b> Comparación de los patrones de difracción de rayos X del algodón plisado, el hidrolizado del algodón (NCC 2) y el cristalizado NCC 2.....	72
<b>Figura 26.</b> Vista de la película cristalizada bajo el microscopio óptico.....	74
<b>Figura 27.</b> Comparación entre la materia prima (fibras de algodón de chamarra) y el hidrolizado con ácido acético.....	75
<b>Figura 28.</b> Comparación entre la materia prima (fibras de algodón de playera) y el hidrolizado con ácido acético.....	79
<b>Figura 29.</b> Micrografía SEM de las fibras de algodón plisado (materia prima pura).....	83
<b>Figura 30.</b> Micrografía SEM de las fibras de algodón plisado (materia prima pura).....	84
<b>Figura 31.</b> Micrografía SEM de la fibra de algodón plisado fragmentándose durante el proceso de hidrólisis ácida.....	85
<b>Figura 32.</b> Micrografía SEM de cristales de celulosa de las fibras de algodón plisado.....	86
<b>Figura 33.</b> Análisis EDS del hidrolizado NCC 1.....	87
<b>Figura 34.</b> Micrografía SEM de cristales de celulosa después del tratamiento de hidrólisis.....	88
<b>Figura 35.</b> Micrografía SEM de cristales de celulosa obtenidos de las fibras textiles.....	89
<b>Figura 36.</b> Micrografía SEM de cristales de fibras textiles. Acercamiento de 1,000 X.....	90
<b>Figura 37.</b> Micrografía AFM de hidrolizado textil.....	91
<b>Figura 38.</b> Micrografía AFM de hidrolizado textil.....	92
<b>Figura 39.</b> Fibras del algodón plisado bajo el microscopio óptico.....	93
<b>Figura 40.</b> Vista de las fibras de algodón plisado bajo el microscopio óptico.....	94
<b>Figura 41.</b> Visualización bajo el microscopio óptico de cristales de celulosa micrométrica.....	95

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Operaciones unitarias en la producción de algodón textil y quirúrgico.....	18
<b>Tabla 2.</b> Comparación del porcentaje de celulosa y métodos de tratamiento de diferentes fuentes.....	28
<b>Tabla 3.</b> Tipo de fibra empleada, tipo de solvente y condiciones de reacción en el reactor de microondas. Todas las mezclas de reacción fueron acuosas. Las concentraciones en porcentaje son peso/peso (p/p).....	47
<b>Tabla 4.</b> Condiciones de reacción para la funcionalización superficial de NCC 2.....	49
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de reacción de las fibras textiles con ácido acético.....	51

<b>Tabla 6.</b> Bandas presentes en el espectro IR del algodón plisado y la celulosa pura Sigmacell, así como la asignación correspondiente del tipo de vibración.....	53
<b>Tabla 7.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo de LOI de algodón plisado y NCC 2.....	55
<b>Tabla 8.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo de TCI de algodón plisado y NCC 2.....	55
<b>Tabla 9.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI de algodón plisado y NCC 2. ....	56
<b>Tabla 10.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del LOI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.....	58
<b>Tabla 11.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo de TCI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.....	58
<b>Tabla 12.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.....	58
<b>Tabla 13.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del LOI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado. ....	60
<b>Tabla 14.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del TCI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado. ....	60
<b>Tabla 15.</b> Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado. ....	60
<b>Tabla 16.</b> Índices LOI, TCI y HBI calculados mediante espectroscopía FTIR. ....	63
<b>Tabla 17.</b> Parámetros del difractograma del algodón plisado.....	66
<b>Tabla 18.</b> Parámetros del difractograma del hidrolizado NCC 2. ....	69
<b>Tabla 19.</b> Parámetros de difracción considerados para el ajuste de difractogramas.....	71
<b>Tabla 20.</b> Valores ajustados del patrón NCC 2 para el cálculo del % cristalino.....	71
<b>Tabla 21.</b> Valores ajustados del patrón NCC 2 cristalizado para el cálculo del % cristalino. ....	73
<b>Tabla 22.</b> Valores ajustados del patrón NCC 2 cristalizado para el cálculo del % cristalino. ....	73
<b>Tabla 23.</b> Parámetros del difractograma de las fibras textiles (chamarra). ....	76
<b>Tabla 24.</b> Parámetros del difractograma del hidrolizado A.....	77
<b>Tabla 25.</b> Valores para el ajuste de la línea base de las fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado A. ....	77
<b>Tabla 26.</b> Parámetros del difractograma de las fibras textiles (playera). ....	79
<b>Tabla 27.</b> Parámetros del difractograma del hidrolizado B. ....	80
<b>Tabla 28.</b> Valores para el ajuste de la línea base de las fibras textiles (playera) y su hidrolizado B. ....	80
<b>Tabla 29.</b> Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras de algodón plisado y su hidrolizado. ....	81
<b>Tabla 30.</b> Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado. ....	82
<b>Tabla 31.</b> Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras textiles (playera) y su hidrolizado. ....	82

## ABREVIATURAS

% Cr.....	Porcentaje cristalino
% T.....	Porcentaje de transmitancia
µm.....	Micrómetro (s)
Å.....	Angstrom
AFM.....	Microscopía de Fuerza Atómica
CH <sub>3</sub> COOH.....	Ácido acético
CO <sub>2</sub> .....	Dióxido de carbono
CS <sub>2</sub> .....	Disulfuro de carbono
DRX.....	Difracción de Rayos X
FBA.....	Abrillantadores de fluorescencia
FTIR.....	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
g.....	Gramos
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	Ácido sulfúrico
HBI.....	Índice de enlaces de hidrógeno
ICDD.....	Centro Internacional de Datos de Difracción
LOI.....	Índice de orden lateral
MCC.....	Celulosa microcristalina
MCF.....	Microcelulosa fibrilada
ml.....	Mililitros
NaClO.....	Hipoclorito de sodio
NaOH.....	Hidróxido de sodio
NC.....	Nanocelulosa
NCB.....	Nanocelulosa bacteriana
NCC .....	Nanocelulosa cristalina
NCF.....	Nanocelulosa fibrilada
OH.....	Grupo(s) hidroxilo(s)
S.f. ....	Sin fecha
SEM.....	Microscopía Electrónica de Barrido

SiN<sub>3</sub>..... Nitruro de silicio  
SPM..... Microscopio de Sonda de Barrido  
TCL..... Índice cristalino total  
UNCTAD..... Conferencia de la ONU sobre Comercio y Desarrollo  
XEDS..... Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva

## RESUMEN

El objeto de estudio de esta investigación fue el aislamiento de nanocelulosa cristalina (NCC) a partir de residuos textiles 100% de algodón, así como el estudio de los factores determinantes en la disolución de las fibras de celulosa, la modificación superficial de sus grupos funcionales y la investigación de alternativas de aislamiento de NCC menos tóxicas, más eficientes, económicas y sostenibles. Para tal propósito, se utilizaron distintos agentes químicos, como ácido acético, ácido cítrico y urea, junto con pretratamientos físicos como agitación mecánica y ultrasonido. Adicionalmente, se evaluaron los efectos y ventajas del método solvotermal asistido por microondas frente al calentamiento convencional.

Como materia prima, se emplearon fibras de algodón procedentes de dos fuentes: algodón plisado (comercialmente disponible en farmacias) y ropa de desecho 100% de algodón (de acuerdo con las especificaciones de la etiqueta).

El método de partida y referencia para la obtención de NCC fue la hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  por ser el procedimiento más descrito y estudiado en la literatura. La materia prima y los productos obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR), microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-XEDS), difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía óptica. Estos análisis instrumentales corroboraron la pureza celulósica de los materiales, su estructura cristalina monoclinica, así como su morfología y dimensiones.

Los resultados demostraron que, entre todos los disolventes estudiados, el que mejores capacidades de disolución presenta (en comparación con la hidrólisis con ácido sulfúrico) es la hidrólisis con  $CH_3COOH$  catalizada con  $H_2SO_4$  (empleando un tratamiento solvotermal en un reactor de microondas), ya que también permite aislar nanowhiskers de celulosa, además de que es un método de aislamiento más económico y ambientalmente viable que la hidrólisis con ácido sulfúrico.

La selección de un residuo textil a base de algodón como materia prima, fue el punto clave para el desarrollo de un producto de gran pureza y una metodología más sostenible (enfocada a la química verde y la economía circular), reduciendo así la contaminación generada por estos desechos, además de otorgarles valor agregado, con gran potencial de comercialización.

*Palabras clave* — nanocelulosa; hidrólisis; funcionalización; economía circular

## ABSTRACT

The objective of this research was the isolation of crystalline nanocellulose (CNC) from 100% cotton textile waste, as well as the study of the determining factors in the dissolution of cellulose fibers, the surface modification of their functional groups, and the investigation of less toxic, more efficient, economical, and sustainable alternatives for CNC isolation. For this purpose, various chemical agents, such as acetic acid, citric acid, and urea, were used, along with physical pretreatments such as mechanical agitation and ultrasound. Additionally, the effects and advantages of the microwave-assisted solvothermal method versus conventional heating were evaluated.

Cotton fibers from two sources were used as raw material: pleated cotton (commercially available in pharmacies) and 100% cotton waste clothing (according to label specifications).

The starting and reference method for obtaining CNC was acid hydrolysis with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , as it is the most widely described and studied procedure in the literature. The raw materials and the obtained products were physicochemically characterized using infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-XEDS), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and optical microscopy. These instrumental analyses corroborated the cellulose purity of the materials, their monoclinic crystal structure, as well as their morphology and dimensions.

The results demonstrated that, among all the solvents studied, the one with the best dissolution capacities (compared to sulfuric acid hydrolysis) is  $\text{CH}_3\text{COOH}$  hydrolysis catalyzed by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (using a solvothermal treatment in a microwave reactor), as it also allows the isolation of cellulose nanowhiskers, and is a more economical and environmentally viable isolation method than hydrolysis with sulfuric acid.

The selection of a cotton-based textile waste as a raw material was key to developing a high-purity product with a more sustainable methodology (focused on green chemistry and the circular economy), thereby reducing the pollution generated by this waste and providing added value with significant marketing potential.

**Keywords** — *nanocellulose; hydrolysis; functionalization; circular economy*

## ANTECEDENTES

La industria textil se considera la segunda industria más contaminante del planeta, de acuerdo con la Conferencia de la ONU sobre Comercio y Desarrollo (UNCTAD) (Naciones Unidas, 2019). Desde la producción del algodón, la confección de las telas, el transporte, hasta el desecho final de la ropa, el ciclo de vida textil contamina y consume grandes cantidades de agua. Es por eso que en la actualidad se buscan soluciones más sostenibles tanto para la producción como para la disposición final de las fibras textiles. En este contexto, el reúso y reciclaje de las fibras textiles ha ido creciendo en los últimos años, en busca de hacer más sostenible la producción textil. Sin embargo, el reciclaje textil no va más allá de la reutilización de los desechos textiles para producir materias primas que serán empleadas nuevamente en la producción de telas o bien, en otros productos de bajo valor económico, como materiales de aislamiento y relleno, ladrillos ecológicos y mobiliario. Sin embargo, la ropa desechada de algodón es un material puro en celulosa y la obtención de nanomateriales de mayor valor agregado (nanocelulosa y derivados) a partir de estos desechos parece económicamente viable a escala industrial.

Actualmente, la nanocelulosa (NC) se considera como “el material del futuro” (Nanocelulosa: el material del futuro, s.f.), debido a que se obtiene a partir del biopolímero más abundante de la Tierra: la celulosa; material renovable, biodegradable y biocompatible. Además, la NC presenta distintas propiedades fisicoquímicas sobresalientes, como gran resistencia a la tracción (tensión de rotura), alto módulo de Young (elasticidad), amplia área superficial, así como abundantes grupos funcionales hidroxilo (–OH), los cuales pueden modificarse químicamente (Gallardo, et al., 2021), dotando a la nanocelulosa de una gran variedad de características (gracias a su versatilidad química), lo que potencialmente permitiría desarrollar numerosas aplicaciones, productos y materiales.

El hecho de que la nanocelulosa pueda obtenerse a partir de biomasa residual conlleva una serie de beneficios, entre los que se encuentran: reducción de residuos agroindustriales y la contaminación generada por éstos, fomento al desarrollo de la economía circular, sostenibilidad, menor dependencia del petróleo y sus derivados, creación de nuevos modelos empresariales y generación de empleos, desarrollo de materiales más económicos, accesibles y biodegradables, suministro de energía y sumidero de CO<sub>2</sub> (ya que los tejidos vegetales lo captan y utilizan para sintetizar glucosa a través de la fotosíntesis). Que los residuos de biomasa puedan convertirse en productos farmacéuticos, alimenticios o electrónicos, da un enorme valor agregado a estos residuos y potencialmente un gran margen de ganancia.

Esta tesis se compone de 5 secciones principales: la sección 1 se enfoca en el marco teórico (la descripción estructural de la celulosa y su organización jerárquica dentro de las fibras de algodón, el concepto de nanocelulosa, tipos, aplicaciones, fuentes de materia prima, pretratamientos, modificaciones funcionales y métodos de obtención convencionales y alternativos). La sección 2 describe las técnicas y equipos de caracterización empleadas, sus fundamentos y los resultados esperados. La sección 3 describe los materiales y reactivos, así como los procedimientos experimentales llevados a cabo durante la investigación. La sección 4 reporta los resultados experimentales, así como su discusión, análisis e interpretación. La

última sección abarca las conclusiones, observaciones, descubrimientos y perspectivas futuras de lo expuesto en este trabajo.

## **JUSTIFICACIÓN**

La industria textil, reconocida como la segunda más contaminante del mundo, enfrenta desafíos críticos debido a su alto consumo de agua, emisiones contaminantes y generación masiva de residuos. Aunque el reciclaje textil ha avanzado, su enfoque actual se limita a la reutilización de desechos en productos de bajo valor económico (aislantes, rellenos o ladrillos), lo que no resuelve integralmente el problema de sostenibilidad. Este contexto justifica la necesidad de innovar en tecnologías que transformen dichos residuos textiles en materiales de alto valor agregado, como la nanocelulosa (NC) y sus derivados, impulsando así una economía circular real que mitigue el impacto ambiental generado por estos residuos.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Los desechos textiles representan un severo problema ambiental ya que contaminan suelos, mares y aire (al ser incinerados), por lo que el aprovechamiento de estos residuos para la obtención de materiales tecnológicos de alto valor sería una alternativa innovadora y sostenible a esta problemática. Además, para la refinación de celulosa y la creación de productos, ésta debe disolverse en solventes tóxicos y corrosivos, como el proceso de viscosa, el método más empleado a escala industrial, el cual trata la celulosa con NaOH y CS<sub>2</sub>, formando xantato de celulosa. No obstante, dicho proceso conlleva repercusiones ambientales y de salud pública, tanto por el disolvente volátil CS<sub>2</sub>, como por los subproductos del proceso. Por otro lado, para el aislamiento de nanocristales de celulosa, el método industrial más empleado y reportado es la hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo que también genera subproductos corrosivos.

Ambos métodos continúan siendo costosos, contaminantes y laboriosos, ya que emplean reactores y procesos fisicoquímicos oxidantes y de alto consumo energético. Razón por la cual el proceso de disolución de celulosa continúa siendo un tema de investigación, en busca de procesos más óptimos, económicos y ambientalmente seguros.

## **HIPÓTESIS**

La aplicación combinada de un proceso hidrotermal asistido por microondas y la cavitación ultrasónica sobre residuos textiles de algodón favorecería una hidrólisis más rápida y homogénea de los enlaces glucosídicos presentes en la celulosa. Esto se debería al calentamiento uniforme generado por las microondas, lo cual facilitaría la fragmentación de las fibras y la posterior liberación de nanocristales de celulosa en la disolución. Este enfoque

reduciría considerablemente el tiempo de procesamiento en comparación con métodos tradicionales, lo que, a su vez, implicaría un menor consumo de energía y recursos, optimizando así la eficiencia del proceso.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener nanocelulosa a partir de residuos textiles 100% de algodón.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- I. Obtención de nanocelulosa vía hidrotérmal asistida por microondas.
- II. Comparar la eficiencia entre el método más reportado en la literatura (la hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  y los métodos alternativos propuestos).
- III. Caracterizar las materias primas y sus hidrolizados para comprobar y comparar pureza, estructura química, morfología y grupos funcionales presentes, mediante FTIR, DRX, SEM-XEDS y AFM.
- IV. Contribuir con el análisis de los factores más importantes (concentración de reactivos, temperatura, tiempo de reacción, etc.) en el proceso hidrolítico y la disolución de la celulosa, ya que la disolución de las cadenas celulósicas en el medio de reacción es el paso más importante para la producción de los numerosos derivados celulósicos, así como para el desarrollo de todas las posibilidades que la nanocelulosa ofrece como material.

# MARCO TEÓRICO

## 1.1 Residuos textiles: tratamientos fisicoquímicos en la industria del algodón (plisado y textil)

El algodón es la fibra natural más empleada no sólo en la industria textil, sino también para fabricar productos sanitarios, médicos y quirúrgicos. Esto debido a sus propiedades intrínsecas: biocompatibilidad, gran absorción de humedad, es inodoro, durabilidad, suavidad, confort térmico, permeabilidad de aire (transpirable) y funciona como barrera para la penetración de virus y bacterias, lo que reduce el riesgo a infecciones (Shahriari y Lugolobi, 2020).

Debido a que la fibra de algodón presenta impurezas adheridas desde su origen, debe purificarse para los distintos procesos de producción. Los pretratamientos del algodón se realizan en etapas destinadas a eliminar ciertas impurezas en pasos específicos. Los procesos empleados para producir algodón plisado y textil son muy similares (incluso puede emplearse la misma maquinaria para producir ambos tipos de algodón). En cualquier caso, debe emplearse una autoclave para tratar las fibras con calor y presión, así como una cámara de secado (Ferrand, s.f).

En general, el proceso empieza cuando del algodón se separan las impurezas que llegan del cosechado, mediante máquinas desmotadoras que separan las fibras de las semillas, a la vez que se suministra aire caliente para eliminar la humedad. Mediante tamices y sistemas de aspiración se eliminan las impurezas (como tierra, ramas, hojas, etc.). Después, el algodón es mezclado con agua y detergente para ser lavado y después prensado para eliminar la humedad. Este es el paso previo para los procesos químicos en la autoclave, cuya etapa dura unas 5 horas y se subdivide en 4 procesos: descruce, blanqueo, neutralizado y suavizado (Ferrand, s.f). Como se discutirá más adelante en los resultados, estos pretratamientos que recibe el algodón favorecen la pureza de la celulosa y sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas (resistencia, pureza, grado cristalino, etc.).

En la tabla 1 se enlistan los procesos de pretratamiento del algodón en general, así como una breve descripción de éstos. El tipo y la cantidad de pretratamientos necesarios depende de la calidad del producto final. Por ejemplo, si se desea producir un algodón altamente absorbente de líquidos (hidrófilo), éste debe estar totalmente desengrasado (si no, la grasa impediría que el líquido penetre entre las fibras y expulse el aire atrapado entre éstas, originando que “no se moje” al repeler el agua). Por esta razón, este tipo de fibras deben ser descruadas para degradar dichas grasas. No obstante, si se desea producir un algodón que será empleado para producir ropa blanca, las fibras no sólo deben descruarse, sino también ser blanqueadas y pulidas (Ferrand, s.f).

**Tabla 1.** Operaciones unitarias en la producción de algodón textil y quirúrgico.

<b>Tipo de pretratamiento</b>	<b>Descripción</b>
Desmotado	Limpieza del algodón crudo.
Lavado y prensado	Agua y detergente. El prensado elimina la humedad. Previo al proceso de autoclave.
Descrudado	El algodón es tratado con NaOH para degradar materia no celulósica (grasas, ceras, proteínas, pectinas, etc.). También degrada cualquier resto vegetal que haya permanecido después del desmotado. Tiene el fin de mejorar la absorbencia del algodón. El algodón quirúrgico se descrua en forma de fibra y el algodón textil en forma de tela.
Blanqueo	Pueden emplearse 2 sistemas: usando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> o NaClO. El pH de trabajo adecuado es de 10.5 a 11 (básico). El proceso remueve los pigmentos naturales de la celulosa para dar blancura y brillo. También se remueven los vestigios de impurezas que permanecen tras el descrudado.
Neutralizado	Se neutraliza el medio alcalino con ácido muriático.
Centrifugado y secado	Elimina residuos de solución y humedad (con aire caliente).
Biopulido	Es un proceso enzimático de acabado cuyo fin es mejorar la calidad de las fibras haciendo su superficie más lisa y sin pelusas.
Peinado, estirado y empaquetado.	El algodón es tejido-enrollado para poder ser cortado y empaquetado. Las fibras de algodón plisado no están esterilizadas.

### 1.2 Algodón farmacéutico (quirúrgico)

Este tipo de algodón se denomina de distintas formas: algodón plisado, quirúrgico, absorbente, hidrófilo, etc.; es blanco y suave, siendo su característica distintiva su gran absorción de líquidos. Exento de impurezas adheridas, no estéril, inodoro e insípido y constituido por fibras delgadas que bajo el microscopio lucen aplanadas y en espiral (ver

figura 8). Esta clase de algodón y sus derivados se utiliza ampliamente como producto médico en el área de los textiles para el cuidado de la salud. Los materiales a base de algodón se utilizan en aplicaciones externas (ropa y cubiertas quirúrgicas) e internas (vendajes para heridas, administración de medicamentos, área quirúrgica y aplicaciones dentales) (Shahriari y Lugolobi, 2020). Para su uso en aplicaciones internas, los biomateriales deben pasar rigurosas pruebas in vitro e in vivo antes de su aplicación final.

La materia prima del algodón quirúrgico se procesa prácticamente de la misma forma que el algodón textil, sólo que con pasos adicionales (como biopulido o esterilización). Para la producción de algodón quirúrgico no se utilizan agentes de teñido como en el algodón textil. Para obtener un algodón quirúrgico, primero se eliminan las impurezas grandes, después se lava con solución alcalina para eliminar sustancias grasas, se blanquea en pH alcalino con NaClO o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se lava con solución acidulada, después con agua y se seca para cardar en láminas planas finalmente (como lo ya descrito en el apartado 1.1). El algodón absorbente puede o no estar esterilizado (y se esteriliza una vez envasado con óxido de etileno) (López, 2020).

### **1.3 Algodón textil**

Implica el tratamiento húmedo del algodón mediante el uso de diferentes productos químicos y auxiliares para eliminar las impurezas y el amarilleo. El grado de limpieza depende de la cantidad de impurezas presentes y la profundidad del tono requerido en el proceso de teñido, es decir, el mayor grado de blancura para tonos más claros y viceversa. Sin embargo, para telas con acabado blanco, a menudo se utilizan altos valores de blancura, junto con agentes abrillantadores de fluorescencia (FBA). No es necesario someter las fibras de algodón para textiles a todos los pretratamientos. Por ejemplo, si una tela se teñirá de color negro, no es necesario lograr un grado alto de blancura en el proceso de blanqueo, ya que se perdería tiempo y dinero. La selección del proceso depende principalmente de la cantidad de impurezas, el producto final y los requisitos del cliente (Shahriari y Lugolobi, 2020).

Esto prueba la hipótesis de que las fibras de algodón quirúrgico y textil tienen un alto grado de pureza celulósica y que, por esta misma razón, son una excelente fuente de materia prima, abundante y viable, pues un sinnúmero de prendas están fabricadas con algodón (sábanas, toallas, cortinas y muchas prendas de vestir en general).

### **1.4 Celulosa**

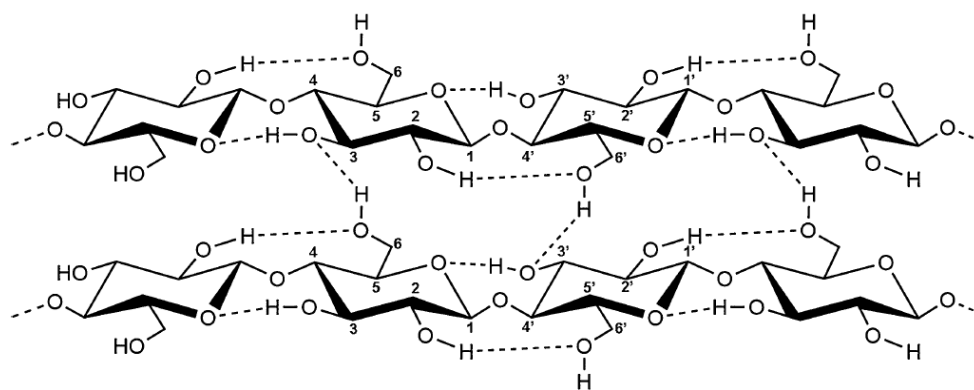
El ser humano ha hecho uso de la celulosa desde tiempos antiguos para todo tipo de aplicaciones. No obstante, su estructura química no se conoció sino hasta 1837 (Hon, 1994). El concepto de nanocelulosa es algo más reciente (de principios de la década de 1980). Desde entonces a la fecha, el interés por este nanomaterial ha crecido notablemente (lo que se refleja

en el desarrollo de nuevas aplicaciones y en el incremento anual durante las últimas décadas de publicaciones científicas respecto al tema).

La celulosa es el biopolímero más abundante de la Tierra. Es el componente mayoritario de todo organismo vegetal, siendo el algodón la forma más pura de celulosa. Es un polisacárido cuya estructura macroscópica es similar a la del cabello humano. Su estructura microscópica tiene a la D-glucosa como monómero básico. No obstante, es la celobiosa la que se considera la unidad de repetición en la celulosa, cuya estructura consiste en dos unidades de D-glucosa unidas mediante un enlace  $\beta$ -1-4-glucosídico (o unión  $\beta$ -acetálica) (Vallejos y Area, 2019).

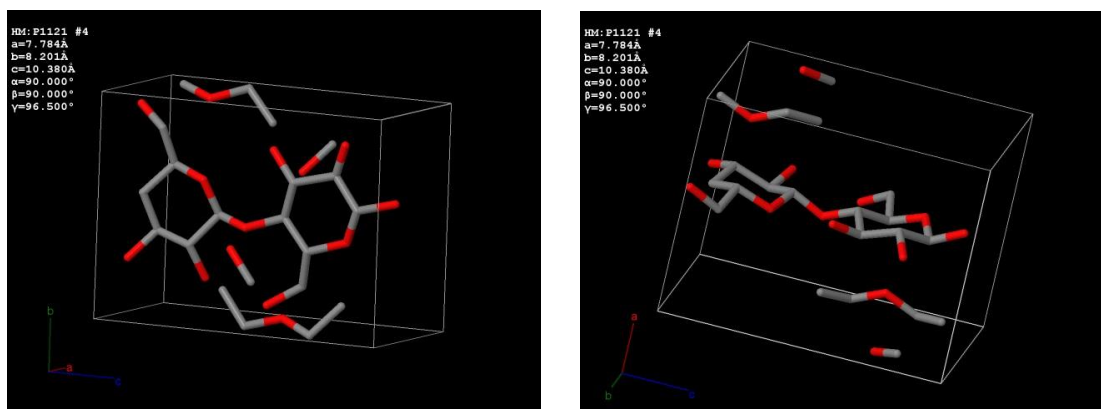
A diferencia de la unión  $\alpha$ -acetálica (presente en la maltosa), en la unión  $\beta$  de la celobiosa, todos los grupos funcionales  $-\text{OH}$  (hidroxilo) de la D-glucosa se encuentran en posiciones ecuatoriales, mientras que en la unión  $\alpha$ , el hidroxilo del carbono 1 (carbono anomérico) se encuentra en posición axial (Lanieri, 2017). Gracias a estas posiciones ecuatoriales de los hidroxilos en la cadena lineal de celulosa, éstos sobresalen lateralmente a lo largo de la cadena, posicionándose de tal forma que permiten la interacción con los hidroxilos contiguos de otra cadena de celulosa, estableciendo así interacciones por puente de hidrógeno.

Son los puentes de hidrógeno los que proporcionan cristalinidad a la celulosa, pues tal interacción se establece intra e intermolecularmente entre las cadenas del polisacárido, lo que permite que éstas se agreguen y compacten paralelamente, formando estructuras lineales altamente ordenadas (denominadas regiones cristalinas). Estas estructuras suelen denominarse haces microfibrilares (o microfibrillas). La gran cantidad de interacciones por puente de hidrógeno otorga a las fibras de celulosa estabilidad a las temperaturas elevadas, gran resistencia mecánica y a los ataques químicos (siendo insoluble en la gran mayoría de solventes comunes, incluido el agua). Tal resistencia a los ataques químicos es la razón de la recalcitrancia de la biomasa. En la figura 1 se esquematizan las interacciones por puente de hidrógeno que se dan entre dos cadenas de celulosa contiguas; pueden apreciarse dos enlaces de hidrógeno (entre el hidroxilo C6 y el C2 y entre el oxígeno C5 y el hidroxilo C3) que estabilizan el enlace glucosídico y permiten que la estructura sea rígida (Chen, et al., 2019).



**Figura 1.** Esquema de las interacciones por puentes de hidrógeno inter e intramoleculares entre dos cadenas de celulosa contiguas (Chen, et al., 2019).

La celulosa es un polímero polidisperso, en el cual el número promedio de monómeros de glucosa en una fibra es de aproximadamente 3.000 ~ 10.000 unidades (Vallejos y Area, 2019). Aunque la celulosa tiene dominios cristalinos, se le considera un material anisotrópico debido a que los dominios cristalinos están intercalados con regiones amorfas aleatoriamente, además de que existen diversas disposiciones cristalinas. Tales disposiciones se denominan polimorfos de celulosa I, II, III y IV (Lanieri, 2017). La celulosa I es la más sintetizada por la naturaleza (conocida como celulosa nativa), la cual a su vez se divide en dos tipos:  $I_{\alpha}$  y  $I_{\beta}$ . La celulosa  $I_{\alpha}$  se encuentra principalmente en algas y es la fase producida por bacterias. La celulosa  $I_{\beta}$  es la fase producida principalmente por las plantas terrestres, como el algodón y los árboles. Mediante difracción de rayos X se ha determinado que la celda unitaria de celulosa  $I_{\beta}$  es monoclinica, la cual contiene dos cadenas de celulosa en una orientación paralela (Lanieri, 2017). En la figura 2 puede apreciarse el dímero de celobiosa vista desde dos ángulos distintos donde puede apreciarse la disposición sindiotáctica del hidroxilo primario (izq.) y la conformación estereoquímica de “silla” (der.).



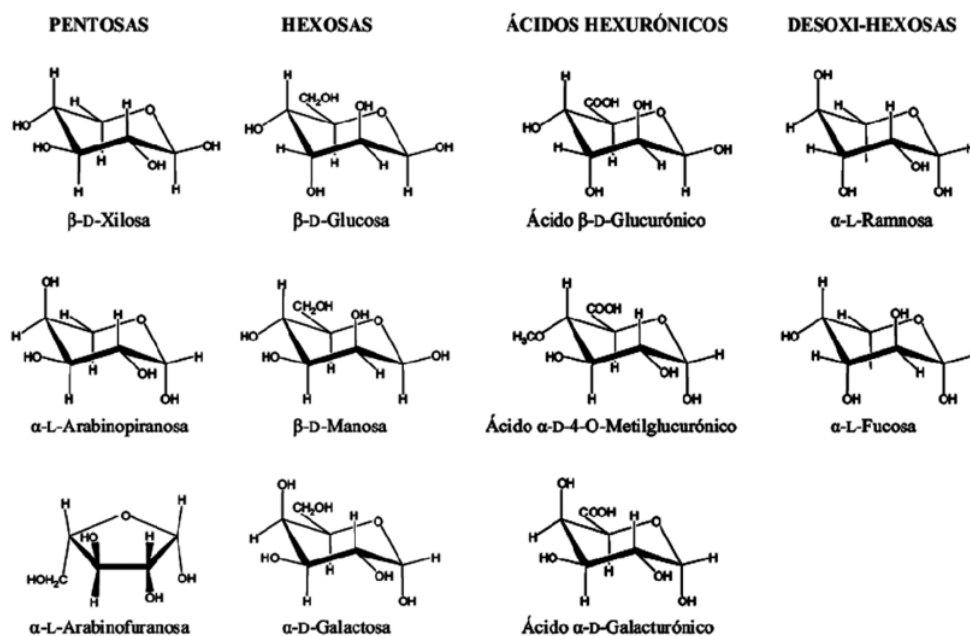
**Figura 2.** Unidad de celobiosa en la celda cristalina monoclinica. Puede apreciarse la conformación estereoquímica del dímero, la cual dota a la celulosa sus características tan especiales, como la formación de puentes de H y cristalinidad (International Centre for Diffraction Data).

La celulosa es importante no sólo por su función biológica, sino también por su importancia industrial y comercial. Y es gracias a sus excelentes propiedades fisicoquímicas (pureza, cristalinidad, carga superficial, características reológicas, estabilidad de película, entre muchas más) que este polímero tiene importantes aplicaciones industriales, desde la fabricación de papel hasta el encapsulamiento de fármacos.

El algodón (que es la materia prima empleada en esta investigación) tiene una composición química que varía en porcentajes: 85-90 % de celulosa, 5-6 % de hemicelulosas y el resto en cenizas (principalmente sílice) (Pérez, et al., 2021). El algodón no contiene lignina en su estructura, lo que evita tratamientos fisicoquímicos para su degradación, facilitando así la purificación de celulosa.

## 1.5 Hemicelulosas

A diferencia de la celulosa que es un homopolímero compuesto únicamente por unidades de glucosa, las hemicelulosas son heteropolímeros lineales y ramificados, que se componen principalmente de cinco monómeros de azúcar: hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) y pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) (figura 3). Tanto hexosas como pentosas pueden presentar sustituyentes (Vallejos y Area, 2019). Además de estos monosacáridos, las hemicelulosas también se componen de los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico. Tales azúcares están unidas por enlaces  $\beta$ -1,4 y ocasionalmente por enlaces  $\beta$ -1,3 (Rúa, et al., 2015). El grado de polimerización en las hemicelulosas es mucho menor al de la celulosa, variando entre 200-300 unidades de sacáridos. Su estructura es amorfa a diferencia de la estructura celulósica y por esta razón, los tratamientos alcalinos y la hidrólisis ácida la degradan más fácil y rápidamente.



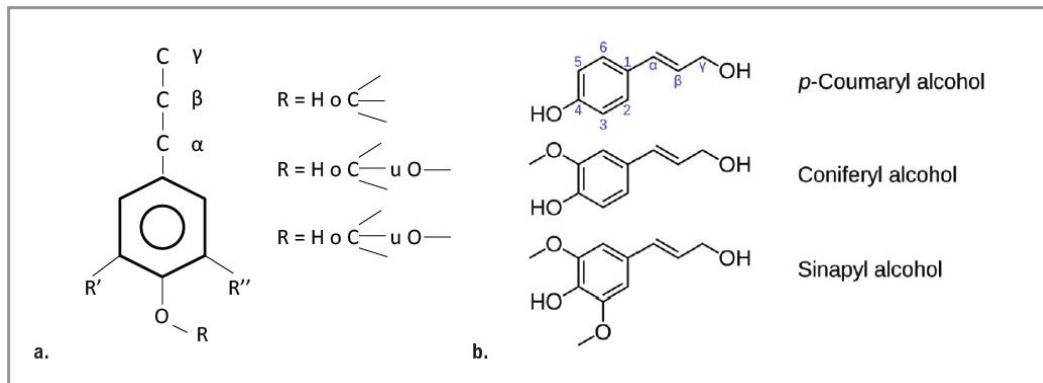
*Figura 3. Monosacáridos componentes de las hemicelulosas (Rúa, et al., 2015).*

Gracias a los pretratamientos que la industria del algodón da a las fibras del algodón plisado y textil, las hemicelulosas son degradadas dejando prácticamente puras a las cadenas de celulosa. Esto representa una gran ventaja y ahorro económico pues se evitan pretratamientos térmicos y/o químicos para su degradación.

## 1.6 Lignina

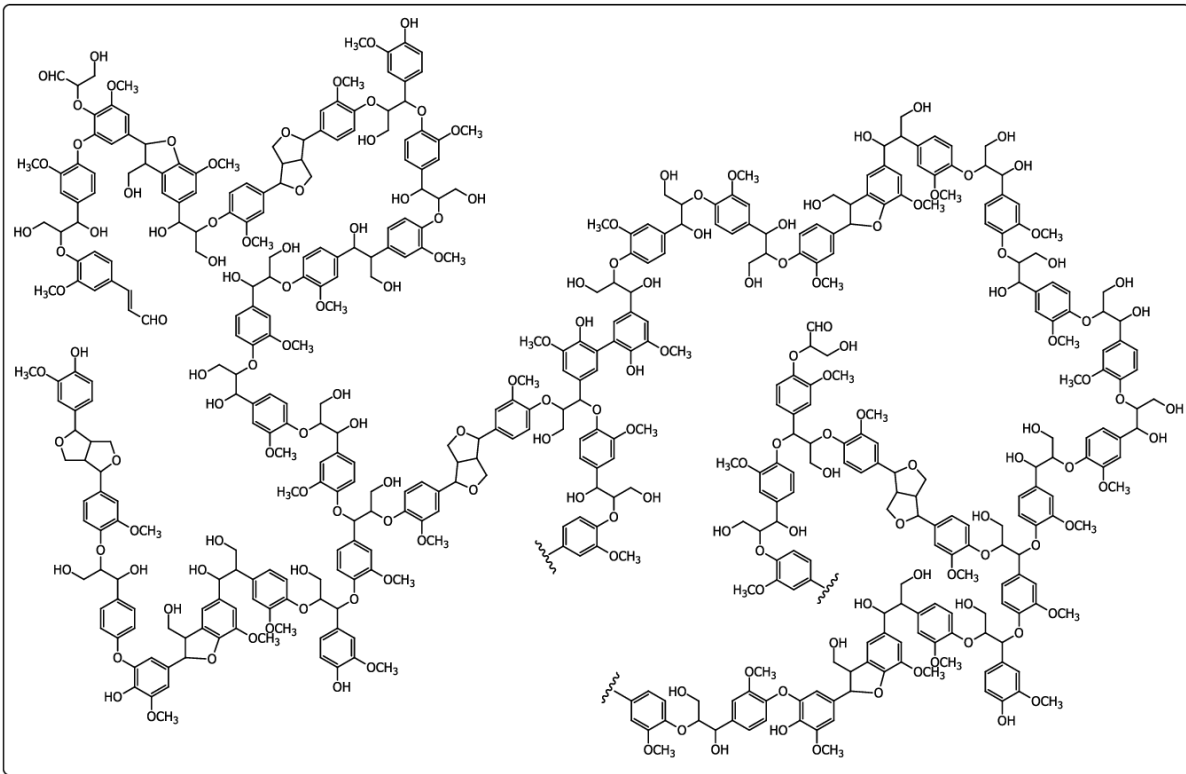
La lignina es un heteropolímero amorfo, aromático, insoluble en agua, tridimensional y altamente ramificado con gran variedad de grupos funcionales, que funcionan como centros activos para interacciones químicas y biológicas (Rúa, et al., 2015). Se considera que está

formada por copolímeros derivados de alcoholes insaturados de fenilpropano (ver figura 4). Tales unidades fenilpropanoides se unen mediante más de 10 tipos diferentes de enlaces de éter de arilo y carbono-carbono. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos (Rúa, et al., 2015), los cuales además de mantener unidas a las fibras, tienen la función de integrar una red que proporciona resistencia mecánica, rigidez e impermeabilidad a la matriz compuesta de celulosa-hemicelulosa-lignina (en la figura 5 se esquematiza la estructura simplificada de la lignina en la madera).



**Figura 4.** Unidades constituyentes del heteropolímero de lignina (Vallejos y Area, 2019).

Además de unir las fibras, la lignina protege de la degradación microbiana a los polisacáridos de la pared celular, ofreciendo resistencia a la descomposición. La identificación estructural de la lignina no es tan clara como la de otros polímeros naturales (como la celulosa y proteínas), ya que, debido a su complejidad, se dificulta su aislamiento, el análisis de su composición y la caracterización estructural. Además, como la lignina posee múltiples unidades estructurales (las cuales no suelen repetirse de forma regular), su composición y estructura varían dependiendo la fuente y método de extracción.



**Figura 5.** Unidad estructural del heteropolímero de lignina (Chávez y Domine, 2013).

La lignina es un polímero que el algodón natural contiene en muy bajo porcentaje y que, gracias a los tratamientos de la industria de las fibras de algodón, prácticamente es inexistente en tales fibras. Esto representa una ventaja enorme, ya que, al no haber la necesidad de eliminar lignina para purificar la celulosa, se evitan pretratamientos químicos para su degradación, reduciendo el gasto de reactivos y, por tanto, reduciendo los gastos económicos (como en el caso de las hemicelulosas).

### 1.7 Nanocelulosa

La nanocelulosa puede obtenerse a partir de fuentes renovables, como los residuos agroindustriales. El término nanocelulosa tiene tres distintas clasificaciones: nanocelulosa fibrilada (NCF), nanocelulosa cristalina (NCC) y nanocelulosa bacteriana (NCB). En general, las nanocelulosas se caracterizan por tener una gran resistencia mecánica (unas ocho veces mayor al acero) (Pérez, et al., 2021), ser biodegradables, biocompatibles, renovables y por presentar una superficie específica muy grande (otorgándoles una gran capacidad de interacción con el medio circundante, como agua, compuestos orgánicos-inorgánicos, polímeros, células vivas, etc.), lo que potencialmente puede tener cientos de aplicaciones. La diferencia esencial entre las nanocelulosas radica en el método de obtención, la fuente de materia prima, su morfología y las dimensiones nanométricas de cada tipo (con al menos una de sus dimensiones en un rango entre 1 y 100 nanómetros ( $10^{-9}$  metros = 1 nanómetro)).

La NCC y NCF se obtienen mediante el enfoque conocido como “de arriba hacia abajo” (top-down approach), mientras que la NCB se obtiene mediante el enfoque “de abajo hacia arriba” (bottom-up approach) (Pérez, et al., 2021). El primer enfoque utiliza diversas fuentes como materia prima (madera, residuos agroindustriales, etc.) y las deconstruye, empleando tanto métodos mecánicos y/o químicos, como bioquímicos (hidrólisis enzimática, por ejemplo). El segundo enfoque ensambla las nanoestructuras de celulosa desde las moléculas de glucosa a través de procesos de biosíntesis con microorganismos.

La nanocelulosa bacteriana (NCB) es un biopolímero que se obtiene por fermentación con distintas clases de microorganismos, entre los que destacan los géneros *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* y *Sarcina*, de las cuales la especie más eficiente es la *Acetobacter Xylinum* (*Gluconacetobacter xylinus* *sucrofermentans*) (Carreño, et al., 2012). La NCB tiene una estructura química similar a la celulosa de origen vegetal, aunque difiere en su conformación (orientación espacial), propiedades fisicoquímicas, pureza y biocompatibilidad, razón que la vuelve atractiva para diversas aplicaciones, especialmente en el área de la medicina, farmacia y alimentos. No obstante, su producción a escala industrial continúa siendo limitada debido a los bajos rendimientos alcanzados y por lo complejo y costoso que resultan los procesos. La optimización de las condiciones de cultivo y la mejora en los rendimientos sigue siendo objeto de investigación.

La nanocelulosa nanofibrilada (NCF) es un conjunto de nanofibras de celulosa estiradas, cuyas cadenas están entrelazadas y son flexibles, con una gran superficie. Usualmente se obtiene mediante técnicas de corte mecánico (cizallamiento), las cuales desintegran las fibras en sus unidades subestructurales a nanoescala. Esto se realiza con el fin de deslaminar las fibras rompiendo (literalmente) las fuerzas de cohesión. A comparación de la NCC, la NCF conserva regiones amorfas, lo que hace a las fibras más largas, con una longitud micrométrica y con anchos que van desde diez a unos pocos cientos de nanómetros (Vallejos y Area, 2019). También suelen emplearse tratamientos químicos y biológicos para asilar NCF. No obstante, éstos más bien funcionan como pre tratamientos para facilitar el deslaminado mecánico. Entre los métodos mecánicos más utilizados para extraer NCF se encuentran la homogeneización a alta presión, la criotrituración y la molienda (Vallejos y Area, 2019).

La nanocelulosa cristalina (NCC) comúnmente se obtiene de la hidrólisis ácida, que da como resultado fragmentos de fibras de celulosa en forma de varillas altamente cristalinas y de nanómetros de largo, conocidos como nanocristales (nanowhiskers). Rånby y colaboradores (Pérez, et al., 2021) son considerados los pioneros en la producción de suspensiones coloidales de celulosa cristalina mediante hidrólisis catalizada con ácido sulfúrico en fibras de celulosa de madera (obteniendo así partículas en forma de varilla). Este proceso degrada las partes desordenadas y amorfas de la celulosa, liberando cristales bien definidos (numerosos estudios reportan que el grado de cristalinidad de los NCC incrementan significativamente en comparación con las materias primas de partida, oscilando entre un 50 a casi 90%, dependiendo de la fuente empleada). Tanto las condiciones de reacción como la materia prima impactan sobre las propiedades finales de los nanocristales (grado de cristalinidad, la relación de aspecto, morfología y dispersión en suspensión). Tras la hidrólisis ácida, la obtención de NCC requiere pasos adicionales, como centrifugación y sucesivos

lavados para eliminar residuos de reacción (como ácido libre, mezclas de azúcares, etc.), así como ultrasonido para terminar de fragmentar las fibras y asegurar una suspensión coloidal estable. También se reporta el empleo de membranas de diálisis contra agua destilada para la remoción de moléculas de ácido y la homogeneización del tamaño de los NCC (Santoyo, 2019), gracias a su capacidad de separar partículas en base a su tamaño y difusividad.

### **1.8 Diferencias entre celulosa microcristalina y nanocristalina**

Si bien la celulosa microcristalina (MCC) es un material versátil, con propiedades funcionales notables y que se utiliza ampliamente en muchas áreas industriales, existen varios motivos por los cuales se busca desarrollar nanocelulosa. Entre estos se encuentran las limitaciones que presenta la celulosa microcristalina como baja resistencia mecánica (a los esfuerzos y deformaciones), aglutinación y sensibilidad a la humedad (Berglund y Peijs, 2010).

Además, los productos de MCC se producen principalmente mediante la desintegración mecánica y el uso de ácido clorhídrico (Nygård, 2016), mientras que para la producción de nanocelulosa cristalina (NCC) se emplea la hidrólisis con ácido sulfúrico (el empleo de diferentes ácidos estabiliza en mayor o menor medida las suspensiones acuosas gracias a los grupos funcionales obtenidos durante la reacción). La hidrólisis con ácido sulfúrico origina NCC con grupos éster de sulfato superficiales, los cuales poseen carga negativa. Dichas cargas negativas de NCC estabilizarán las suspensiones acuosas gracias a repulsiones electrostáticas que evitan su aglutinación, mientras que la MCC producida por ácido clorhídrico no se dispersa tan fácilmente y tiende a aglutinarse y flocular en suspensiones acuosas (Nygård, 2016).

Otra diferencia importante entre la MCC y la NCC son las distribuciones de tamaño de las fibras, que son anchas y muy largas en la celulosa microcristalina y muy estrechas y mucho más cortas en la celulosa nanocristalina. El diámetro promedio de la MCC oscila de 20 a 50  $\mu\text{m}$  con varios micrómetros de longitud (200  $\mu\text{m}$  o más), mientras que la NCC posee diámetros promedio de 5 a 70 nm y longitudes de 100 nm (Omran, et al., 2021). La obtención de MCC o NCC depende también en gran medida de la fuente de materia prima empleada y las condiciones de la metodología de aislamiento, lo que da lugar a materiales con variaciones significativas de tamaño y relación de aspecto, dando como resultado distintos tipos de fibrillas, con más o menos regiones cristalinas. Esto significa que existe una gran variedad de propiedades dentro de los términos MCC y NCC, por lo que se consideran materiales anisométricos y anisotrópicos (Omran, et al., 2021).

### **1.9 Aplicaciones de la nanocelulosa**

Las tendencias apuntan a que la nanocelulosa reemplazará a los alótropos del carbono (como los nanotubos y el grafeno) como el nanomaterial del siglo XXI. No sólo por su abundancia natural, sino por sus variadas y notables propiedades fisicoquímicas. Además de las ya

mencionadas, la nanocelulosa es flexible, transparente, resistente y ligera, con una gran estabilidad a los cambios de temperatura y puede funcionar como estructura de soporte para diversas aplicaciones (como fotocatalisis).

Una de las características más notables y útiles de la celulosa es el alto grado de grupos hidroxilo a lo largo de la cadena polimérica. Cada monómero no terminal contiene tres grupos hidroxilo. Además, los grupos hidroxilo primarios ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) pueden modificarse fácilmente, lo que proporciona un enorme potencial de funcionalización química (mediante reacciones de adición, sustitución, oxidación, entre otras) (Lanieri, 2017). Tales modificaciones químicas pueden hacer a la nanocelulosa compatible con todo tipo de materiales, pudiendo formar gran variedad de compósitos. Por tal motivo, la nanocelulosa ha sido empleada con éxito como refuerzo de distintos polímeros, materiales de construcción, nanopapel, nanofiltros (membranas), cosméticos y productos farmacéuticos (excipientes y encapsulamiento) (Trache, et al., 2020), películas y recubrimientos (Pérez, et al., 2021), implantes médicos, espesantes, emulsificantes y estabilizantes alimenticios (Trache, et al., 2020), aislamiento térmico, tratamiento de aguas e incluso en electrónicos híbridos basados en celulosa (materiales conductores, ópticos, luminiscentes; capacitores, baterías y paneles solares) (Chaoji y Liangbing, 2018), entre muchas aplicaciones más, como la obtención de combustibles (Michelena, et al., 2009). Además, la celulosa es materia prima para la obtención de varios derivados sintéticos comerciales, como el acetato de celulosa, metilcelulosa, rayón (viscosa), celofán, etilcelulosa, entre otros (Lee-Ivester y Neefus, 2017).

Particularmente, esta investigación tiene el interés de obtener nanocelulosa con el fin de investigar sus distintas aplicaciones en el tratamiento de aguas en un trabajo posterior. Gracias a sus propiedades fisicoquímicas y reactivas, la nanocelulosa tiene estabilidad de andamiaje para nanopartículas inorgánicas, lo que ofrece gran variedad de aplicaciones para producir agua potable. Por ejemplo, la nanocelulosa ha demostrado eficiencia como adsorbente, coagulante/floculante, soporte catalítico y membrana de filtración (Rasel, et al., 2022). Potencialmente, la nanocelulosa puede remover un amplio rango de contaminantes orgánicos (colorantes, pesticidas, fármacos, etc.), inorgánicos (iones de metales pesados, fosfatos, etc.) y biológicos (virus y bacterias) del agua e incluso permite reducir la carga orgánica de los efluentes contaminados (ya que es biodegradable) (Valladares, et al., 2018).

### **1.10 Fuentes de materia prima**

Una de las cuestiones más importantes para el éxito en la obtención de nanocelulosa, es la adecuada selección de la materia prima a tratar. Fuentes con bajos porcentajes de celulosa ofrecen bajos rendimientos y requieren mayores tratamientos fisicoquímicos para la purificación de celulosa, haciendo inviable la obtención.

Las fuentes de materia prima para la obtención de celulosa (MCF-MCC/NCF-NCC) son numerosas. En la literatura se reportan decenas (incluso cientos) de artículos de investigación que utilizan residuos agrícolas de diferentes especies vegetales que no son destinados al consumo, lo que incluye materiales como cáscaras, tallos, cortezas, hojas, semillas, pajas,

etc. La Tabla 2 resume algunas de las fuentes utilizadas y los métodos empleados en la obtención de celulosa (micro y nanométrica).

*Tabla 2. Comparación del porcentaje de celulosa y métodos de tratamiento de diferentes fuentes.*

<b>Fuente</b>	<b>% de celulosa</b>	<b>Método de aislamiento</b>	<b>Tipo de celulosa obtenida</b>	<b>Referencias</b>
Bagazo de caña de azúcar	39 ~ 55	Pre tratamiento alcalino + hidrólisis ácida	NCC	(Pérez, et al., 2021)
Cáñamo	65 ~ 68	Oxidación + ultrasonicación	MCF/NCF	(Thomas, et al., 2018)
Fibras de algodón	85 ~ 97	Hidrólisis ácida	NCC	(Pérez, et al., 2021), (Thomas, et al., 2018)
Bagazo de agave Tequilana	40 ~ 45	Explosión de vapor + hidrólisis enzimática	NCC	(Thomas, et al., 2018)
Residuo de papel	85 ~ 90	Blanqueamiento + hidrólisis	MCF	(Thomas, et al., 2018)
Madera	40 ~ 55	Proceso Kraft	MCF	(Thomas, et al., 2018)
Residuos de malta cervecera	16 ~ 25	Pretratamiento alcalino + hidrólisis ácida + ultrasonido	NCC	(Morales, 2020)

El presente trabajo se enfoca en utilizar materias primas ricas en celulosa (siendo el algodón la forma más pura de ella, encontrándose solamente hemicelulosas en un pequeño porcentaje) (Pérez, et al., 2021). Con la elección de esta fuente de materia prima, se busca evitar pretratamientos adicionales, como los empleados en la degradación de otros componentes estructurales presentes en las fibras vegetales, como lignina, pectinas, aceites esenciales, etc., evitándose así también la formación de productos secundarios y compuestos inhibidores

generados en la reacción hidrolítica. La elección de residuos textiles de algodón como materia prima no es arbitraria, pues los tratamientos que el algodón recibe en la industria textil, incrementan el contenido de celulosa hasta un 99% (Ruiz, et al., 2022). Cabe resaltar que los residuos textiles no están teñidos (eligiéndose ropa blanca), ya que esto evita tratamientos adicionales para la degradación de colorantes textiles y la generación de subproductos no deseados.

### **1.11 Métodos de obtención convencionales**

La hidrólisis ácida con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) es por mucho el principal método empleado en la obtención de nanocristales de celulosa. Las regiones amorfas de las fibras de celulosa son más susceptibles al ataque de ácidos y mediante una hidrólisis controlada pueden degradarse preferencialmente, dejando intactas las regiones cristalinas.

Como ya se mencionó, la unión entre las unidades de glucosa de la celobiosa se conoce como enlace  $\beta$ -acetálico y se forma entre los carbonos 1 y 4 de las moléculas de celulosa. La hidrólisis de la celulosa consiste en la ruptura de dichos enlaces que, de continuar totalmente la reacción, conduciría a la formación de oligómeros y finalmente de glucosa (monómero estructural de la celulosa). Por tal motivo, es muy importante controlar el tiempo de reacción y la concentración del ácido para que la hidrólisis no sea total, sino parcial, permitiendo el aislamiento de micro y nanocristales de celulosa. Además, otros factores que determinan las propiedades finales de los nanocristales son la temperatura, el tipo de ácido y la materia prima seleccionada.

Se suelen emplear tres tipos de hidrólisis: ácida, alcalina y enzimática, siendo la hidrólisis ácida la más común, la cual ataca las zonas amorfas de la celulosa debido a que éstas contienen agua intermolecular, lo que favorece la difusión del ácido entre las fibras. Así, una alta acidez favorece la ruptura del enlace  $\beta$ -acetálico entre las moléculas de glucosa que conforman la celulosa. El mecanismo de reacción es el siguiente (Odor, 2006):

1. Ataque protónico ( $H^+$ ) al enlace  $\beta$ -acetálico (1-4) de la celulosa.
2. Ruptura del enlace y formación de un carbocatión ( $C^+$ ).
3. Reacción del carbocatión con agua.
4. Producción de grupos terminales hidroxilo o carboxilo.
5. Liberación de otro radical  $H^+$  que continúa la reacción (la reacción es cíclica).

Durante la hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$ , además del rompimiento de los enlaces glucosídicos, se lleva a cabo un proceso de esterificación sobre los grupos hidroxilo de la celulosa, lo que conlleva la formación de sulfato de celulosa (un semi éster de sulfato con carga) (Ruiz, et al., 2022). Dicho grupo cargado induce repulsión entre las cadenas de celulosa, facilitando así la

fragmentación de las microfibrillas con un tratamiento mecánico posterior (como ultrasonido) y estabilizando la suspensión de los NCC en el medio circundante (usualmente agua), previniendo así la aglomeración de los cristales gracias a la repulsión entre estos grupos de carga negativa.

La hidrólisis alcalina (al igual que la ácida) conlleva la disminución del grado de polimerización de la celulosa, produciendo la nanofibrilación in situ de la celulosa. Se realiza a altas temperaturas y con bases fuertes, como el NaOH, KOH o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Pérez, et al., 2021). Además, tal tratamiento conlleva la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que hay en los xilanos de la hemicelulosa y otros compuestos, como por ejemplo la lignina, formando compuestos fenólicos. No obstante, la hidrólisis alcalina no está tan estudiada como la ácida y es empleada más como pretratamiento para la eliminación de otros compuestos diferentes a la celulosa que para el aislamiento y fragmentación de las fibras de celulosa.

El inconveniente de usar ácidos y bases concentrados tiene grandes repercusiones, tanto económicas, ambientales y de seguridad, pues son tratamientos altamente corrosivos, oxidantes y que consumen grandes cantidades de agua y energía. Por tal motivo, existe un creciente interés en desarrollar métodos alternativos menos tóxicos, como la hidrólisis enzimática. La hidrólisis enzimática se lleva a cabo principalmente por enzimas celulasa altamente específicas, las cuales degradan la celulosa en glucosa (un azúcar reductor) gracias a la acción de la actividad enzimática. No obstante, también se ha empleado con éxito para la producción de nanopartículas de celulosa con un bajo consumo de energía. Se realiza en condiciones leves, controlando el pH (entre 4 – 7) y la temperatura (entre 40 – 50 °C) (Pérez, et al., 2021). Las ventajas que presenta con respecto a la hidrólisis química, son problemas de corrosión bajos y baja toxicidad de los hidrolizados. Las desventajas que presenta son condiciones de reacción difíciles de controlar, bajos rendimientos y largos períodos de reacción. Por tal motivo, tal tratamiento suele combinarse con pretratamientos mecánicos y/o químicos, con el objetivo de romper las fibras, incrementando la accesibilidad a ellas, elevando su superficie y facilitando la eficacia del tratamiento enzimático. No obstante, continúa siendo un método de obtención caro y tardado, por lo que la búsqueda de métodos más eficientes continúa.

Los pretratamientos previos a la hidrólisis son indispensables ya que su principal función es abrir las fibras del material lignocelulósico, permitiendo la accesibilidad a la celulosa en el proceso de hidrólisis, aumentando el área superficial de las fibras de celulosa para una mejor separación de las fibras de hemicelulosa y lignina (Rúa, et al., 2015). Además de eso, el pretratamiento permite reducir los grados de polimerización y descristalización del material lignocelulósico combinando pretratamientos físicos y químicos. Un pretratamiento muy importante es el hinchamiento de las fibras previo a la hidrólisis, lo que mejora la permeabilidad de las fibras al ataque de los protones ácidos.

## 1.12 Métodos de obtención alternativos (solventes de celulosa, obtención asistida por microondas y ultrasonido)

Si se pretende emplear residuos agroindustriales y/o textiles como fuente de materia prima renovable para la obtención de nanocelulosa, uno de los puntos más importantes para el procesamiento de la biomasa es el pretratamiento (aislamiento y purificación de celulosa) y disolución de la celulosa (deconstrucción de sus cadenas poliméricas). Además, la disolución de la celulosa es un requisito previo indispensable para su caracterización (peso molecular y distribución de pesos moleculares), conformación (hilado de fibras de pulpa) y química de fase homogénea del polímero (Heinze y Koschella, 2005).

Un solvente eficiente para la celulosa debe cumplir con ciertas características: alta difusividad, agresividad en la descristalización y capacidad de disociar las cadenas de celulosa (Ghasemi, et al., 2017). Como ya se mencionó, la celulosa no es fácil de disociar debido a su estructura supramolecular, lo que la vuelve insoluble en la mayoría de solventes. En la industria, se emplean comúnmente pretratamientos de la biomasa para deconstruir la celulosa, utilizando productos químicos como los ya mencionados ácidos (sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, etc.), álcalis (NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> o amoníaco), disolventes orgánicos (etilenglicol, glicerol, alcohol tetrahidrofurfurílico) o líquidos iónicos (Ghasemi, et al., 2017). No obstante, para la preparación fibras, películas, compósitos y materiales de mayor valor agregado (como membranas para diálisis), suele preferirse la disolución directa de la celulosa. Al respecto, los solventes de celulosa suelen clasificarse dentro de dos categorías generales: disolventes no derivatizantes y derivatizantes (Heinze y Koschella, 2005).

El término "no derivatizante" denota sistemas que disuelven el polímero de celulosa directamente, mediante interacciones intermoleculares. Son relativamente pocos los sistemas solventes que pueden hacer esto e involucran químicos poco usuales y condiciones de operación estrictas. Los disolventes acuosos de complejos de metales de transición se incluyen convencionalmente en esta categoría (p.e. hidróxido de cupramonio), así como soluciones acuosas de álcalis (LiOH o NaOH), soluciones acuosas de sal concentradas (soluciones de ZnCl<sub>2</sub>, amonio o tiocianato de sodio), hidratos de sales inorgánicas fundidas (LiClO<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O), sales inorgánicas disueltas en disolventes orgánicos (LiCl/N,N-dimetilacetamida (DMAc), amoníaco/sodio o sal de amonio, o fluoruro de tetrabutilamónio (TBAF)/dimetilsulfóxido (DMSO)), mezclas de disolventes orgánicos con dióxido de azufre y aminas (DMSO/SO<sub>2</sub>/dietilamina), óxidos de amina (N-metilmorfolina-N- (NMMO)) y, más recientemente, líquidos iónicos (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]Cl) o cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio ([Amim]Cl)) (Ghasemi, et al., 2017).

Todos los disolventes discutidos previamente muestran la disolución física del polisacárido sin derivatización de ningún grupo hidroxilo (es decir, que no reacciona). Contrario a esto, la categoría de disolventes "derivatizantes" abarca todos los sistemas en los que la disolución se produce en combinación con la formación de derivados de éter, éster o acetal, los cuales

son intermedios de celulosa organosolubles hidrolíticamente inestables formados in situ (Heinze y Koschella, 2005). Una especificación dentro del gran grupo de disolventes que actúan mediante la formación de derivatización covalente del polímero viene dada por el criterio de que el derivado formado en el llamado disolvente derivatizante se descompone fácilmente para regenerar la celulosa cambiando el medio (por ejemplo, de no acuoso a acuoso) o el valor de pH del medio. La principal desventaja de los disolventes de derivatización es la aparición de reacciones secundarias durante la disolución y la formación de estructuras indefinidas. Ambas categorías de disolventes comprenden medios acuosos y no acuosos.

Además del solvente a emplear, otro factor determinante en el éxito de la disolución de la celulosa, es la combinación con otras técnicas de síntesis más eficientes. Los tratamientos termoquímicos hasta ahora discutidos (hidrólisis ácida, alcalina y enzimática), han probado ser eficaces en la eliminación de los compuestos presentes en las matrices lignocelulósicas (lignina, hemicelulosas, pectinas, etc.), dejando a la celulosa relativamente intacta y libre para su posterior fragmentación a nanoescala. No obstante, los pretratamientos térmicos que utilizan calentamiento convencional requieren mucha energía debido a los largos tiempos necesarios para alcanzar altas temperaturas.

Ante tal situación, las tecnologías de microondas y ultrasonido han surgido en los últimos años como alternativas que pueden ayudar a reducir el tiempo de procesamiento y el gasto energético durante el pretratamiento de la biomasa (Ríos, et al., 2021). El método hidrotermal asistido por microondas ofrece una ruta alterna para hidrolizar la biomasa lignocelulósica utilizando presión y temperatura elevadas, lo que conlleva un método más rápido, eficiente y selectivo para el tratamiento térmico de biomasa, ya que el agua es un eficaz absorbente de energía de microondas (Fan, et al., 2013). La biomasa lignocelulósica puede activarse mediante tratamiento con microondas a temperaturas relativamente bajas (120-200°C) y un tiempo de residencia corto en comparación con los tratamientos químicos o enzimáticos convencionales. El tratamiento hidrotermal de biomasa bajo irradiación con microondas genera especies iónicas (derivadas de ácidos orgánicos libres y autohidrólisis del agua) que crean un ambiente catalítico in situ capaz de hidrolizar pectina, hemicelulosa, lignina, celulosa amorfa y otros componentes de la matriz de la pared celular de la biomasa por diferentes mecanismos, tales como transferencia de protones, eliminación  $\beta$ , escisión de éster/éter y escisión de enlaces glicosídicos (De Melo, et al., 2017). Una vez que estos compuestos "hidrolizables" se eliminan de la biomasa, el material insoluble restante debería comprender principalmente fibras de celulosa.

El método de microondas asistido por ultrasonido resulta ser una técnica prometedora para extraer nanocristales (NCC) de las matrices de celulosa. La ultrasonicación de alta intensidad también puede aislar/separar fibrillas a micro y nanoescala de los recursos de celulosa. A través del tratamiento con ultrasonido, la energía ultrasónica es absorbida por las moléculas del líquido (usualmente agua u otros solventes o mezclas), lo que conlleva la generación de

oscilaciones mecánicas (denominado fenómeno de cavitación), lo que resulta en la formación, expansión e implosión de burbujas de gas microscópico que rompen los enlaces celulósicos amorfos. Durante el proceso de ultrasonificación se genera una gran cantidad de calor, generando puntos calientes por el colapso de las burbujas, degradando así los enlaces del polisacárido (Pandi, et al., 2021). Después del tratamiento ultrasónico, la materia prima lignocelulósica sufre varios cambios químicos y físicos, como la desorientación estructural de la pared celular, el aumento del área de superficie específica y la disminución del grado de polimerización de los componentes de la pared celular.

### **1.13 Funcionalización y aplicaciones en la remediación de agua**

Muchas aplicaciones de la nanocelulosa se ven limitadas por la baja dispersabilidad que presenta en disolventes no polares y por su incompatibilidad y mala adhesión interfacial con matrices hidrófobas (Pech, 2018). No obstante, la química superficial de la nanocelulosa se puede modificar de varias maneras. La funcionalización de superficie es un paso importante en el diseño de nanomateriales con aplicaciones específicas. Tal modificación química se realiza comúnmente sobre los grupos hidroxilo de la superficie y debido a impedimentos estereoquímicos, principalmente sobre el alcohol primario ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Sin embargo, al igual que otros carbohidratos, también puede sufrir reacciones en las uniones glucosídicas, como también en los grupos aldehído finales de las cadenas (Alberini, 2012). Existen múltiples procedimientos de modificación química, no obstante, todos tienen los objetivos de mejorar la eficiencia del proceso de aislamiento de nanocelulosa y cambiar la hidrofobicidad de la superficie, mejorando así su compatibilidad y dispersabilidad en toda clase de disolventes.

Dentro de estas reacciones, las más estudiadas y reportadas son las que imparten cargas iónicas sobre la superficie, como la ya mencionada hidrólisis con ácido sulfúrico (o fosfórico) que da como resultado una funcionalización parcial superficial con ésteres de sulfato (o fosfato). Esta introducción de cargas favorece el proceso de aislamiento y la suspensión acuosa de los nanocristales. Se han reportado otros procedimientos para lograr una mayor introducción de carga iónica en la superficie celulósica, mediante reacciones de fosforilación, carboximetilación y oxidación (Thomas, et al., 2018).

Aunque la nanocelulosa no se disuelve en agua, ésta es hidrófila y puede absorber agua al permanecer en suspensión. No obstante, la afinidad de los nanomateriales celulósicos a la humedad también puede ajustarse mediante modificaciones químicas. Para la generación de nanomateriales celulósicos con superficies hidrofóbicas se reportan varias clases de reacciones, como esterificación, silylación, amidación, uretanización y eterificación, entre otras (Thomas, et al., 2018).

La modificación química va más allá del propósito de obtener nanocelulosa hidrofílica o hidrófoba para crear compósitos de todo tipo. La gran superficie disponible y la versatilidad reactiva dota a la nanocelulosa de estabilidad de andamiaje para albergar nanopartículas

inorgánicas y orgánicas, lo que ofrece nuevas aplicaciones para la producción de agua potable de formas más sostenibles y económicas. Como se mencionó, se han reportado novedosos avances técnicos en distintas áreas del tratamiento de aguas, siendo de especial interés la adsorción debido a su simplicidad, gran potencial de escalabilidad y rentabilidad para la remediación del agua.

Actualmente, se utilizan numerosos adsorbentes de origen natural para la remoción de contaminantes en aguas, como las zeolitas y arcillas, el carbón activado o la sílice (Valladares, et al., 2018). Además, se están desarrollando nuevos materiales para este propósito, como los nanotubos de carbono, el grafeno y sus derivados (Thomas, et al., 2018). Sin embargo, los altos costos de producción de éstos, la necesidad de tratamientos para su activación y la dificultad de su reutilización por la fuerte retención de los contaminantes, limitan su aplicación a gran escala para el tratamiento de aguas contaminadas.

Por esa razón, el desarrollo de adsorbentes de bajo costo, de origen natural, renovables y disponibles localmente es una de las principales áreas de investigación de los materiales. Y la nanocelulosa tiene mucho potencial para el desarrollo de tecnologías de adsorción sostenibles, gracias a su bajo costo de obtención, gran superficie, alta relación de aspecto, alto grado cristalino, hidrofiliidad, baja densidad de masa, alta energía superficial y biodegradabilidad, lo que permitiría reducir la carga orgánica de un efluente contaminado con metales, colorantes, pesticidas y otros compuestos orgánicos emergentes (Rasel, et al., 2022). Además, la gran variedad de posibles modificaciones superficiales de la nanocelulosa, puede mejorar aún más la eficacia de adsorción y de selectividad hacia determinados contaminantes. Lo que debe explorarse son las diferentes propiedades (ventajas y desventajas) de los adsorbentes basados en MCF, NCC, NCF y NCB.

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para caracterizar la materia prima y los productos obtenidos, se hará uso de distintas técnicas instrumentales, que son complementarias entre sí y así elucidar la estructura química, los grupos funcionales presentes, el tipo y tamaño de celda cristalina y la morfología superficial. La materia prima y los productos obtenidos se caracterizarán por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-XEDS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y microscopía óptica.

## 2.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR son muy útiles en el análisis de los grupos funcionales presentes en la materia prima (algodón plisado y textiles de desecho) y en los productos obtenidos (NCC). El análisis espectroscópico revela información cualitativa de la naturaleza química de la celulosa, lo que facilita su análisis estructural, evitando de esta forma otros tipos de análisis químicos, como la determinación de carbohidratos, hemicelulosas, cenizas, etc. Dado que la materia prima empleada (algodón) prácticamente es 100% celulosa (con un pequeño porcentaje de hemicelulosas), no se espera hallar bandas de infrarrojo interfiriendo las señales de los grupos funcionales de la celulosa, por ejemplo, de lignina, volátiles u otros, inexistentes en el algodón. Esto representa una ventaja para la determinación de la pureza química de los nanocristales de celulosa a obtener, cuyo espectro pretende ser comparado con el de la materia prima y un patrón de referencia de celulosa microcristalina comercial (Sigmacell).

Las bandas más características de los grupos funcionales presentes en la celulosa son:

- I. La banda de absorción en el rango de  $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (O—H) (Hospodarova, et al., 2018).
- II. Las bandas alrededor de  $2900$  y  $1370 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones asimétricas de estiramiento C—H de todos los constituyentes de hidrocarburo presentes en la celulosa (las bandas de absorción alrededor de  $1428$  y  $1367 \text{ cm}^{-1}$  son características de las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces —CH<sub>2</sub> y —CH, respectivamente) (Gallardo, et al., 2021).
- III. La banda de absorción alrededor de  $898 \text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento C—O—C simétrico del enlace β-glucosídico entre unidades de glucosa (Lanieri, 2017).
- IV. La señal próxima a  $1061 \text{ cm}^{-1}$  se asigna al grupo —C—O— de funciones de alcoholes y éteres secundarios existentes en la cadena principal de celulosa (Gallardo, et al., 2021).
- V. La banda alrededor de  $1633 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de las moléculas de agua absorbidas en la celulosa (Gallardo, et al., 2021).

VI. La banda entre  $1420 - 1430 \text{ cm}^{-1}$  está asociada con la cantidad de estructura cristalina de la celulosa (mayor intensidad, mayor presencia de cristalinidad), mientras que la banda en  $897 \text{ cm}^{-1}$  está asignada a la región amorfa de la celulosa (Hospodarova, et al., 2018).

Estas bandas son las más representativas en la estructura de la celobiosa, pero no las únicas. Como se verá más adelante, el espectro de la celobiosa presenta más de 20 bandas distintas, algunas de las cuales se solapan unas con otras, complicando la interpretación de los espectros.

Además, otro de los objetivos del análisis FTIR es estimar la cristalinidad de la celulosa tanto en las materias primas como en los productos. Esto se realiza mediante relaciones de absorbancias entre distintas bandas para obtener 3 tipos de índices: LOI, TCI y HBI. La región sensible en FTIR para la detección de la cristalinidad de materiales celulósicos se ubica entre  $850$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (Gallardo, et al., 2021).

El índice de orden lateral (LOI) es un parámetro que se obtiene a partir de la relación de absorbancia entre las bandas  $1430/900 \text{ cm}^{-1}$  (Rafidison, et al., 2020), conocidas como bandas cristalinas y amorfas de la celulosa, correspondientes a vibraciones de  $-\text{CH}_2$  (flexión simétrica y rodante, respectivamente) y se define:  $A_{1430}/A_{900}$  (Gallardo, et al., 2021). La banda alrededor de  $900 \text{ cm}^{-1}$  está asociada con la celulosa amorfa, por lo que una mayor intensidad en esta banda indica un mayor contenido amorfo. En general, una disminución en el valor de LOI indica la caída de la cristalinidad (Rafidison, et al., 2020). El LOI representa las regiones ordenadas perpendiculares a la dirección de la cadena (Hrčka, et al., 2020).

La relación de absorbancias entre  $1370/2920 \text{ cm}^{-1}$  se denomina índice cristalino total (TCI) (Rafidison, et al., 2020) y es proporcional al grado general de cristalinidad de la celulosa en la muestra (Hrčka, et al., 2020). Al igual que el LOI, un aumento en el valor de TCI implica un aumento en la cristalinidad de la celulosa.

El índice de enlaces de hidrógeno (HBI) se emplea para estudiar la variación de los enlaces de hidrógeno entre ciertos grupos hidroxilo en la celulosa. En general, la cristalinidad disminuye con el aumento del valor de HBI. Para esto se utiliza la relación que hay entre las bandas a  $3330$  y  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se asocian estrechamente con la celulosa cristalina y la regularidad intra e intermolecular (Rafidison, et al., 2020).

## **2.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

La mejor técnica para el análisis de la estructura cristalina de los materiales es la difracción de rayos X de polvos, siendo la técnica más empleada para estimar el índice de cristalinidad (ICr) y el porcentaje cristalino (% Cr). Debido a que las fibras de celulosa presentan dominios cristalinos y amorfos, la difracción de rayos X se vuelve una técnica indispensable para corroborar el éxito del aislamiento de nanocristales a partir de las fibras de algodón

quirúrgico y textil. Al igual que con los espectros de infrarrojo, se pretende comparar los patrones de difracción de la materia prima (algodón) y los productos obtenidos (CNCs), determinando así el incremento o disminución de la cristalinidad. Tal comparación pretende confirmar que los tratamientos fisicoquímicos aumentan el porcentaje de cristalinidad al degradar las zonas amorfas, conservando los dominios cristalinos.

Se reportan cuatro tipos de alomorfos cristalinos (cualquiera de dos o más formas cristalinas distintas de la misma sustancia) de celulosa: tipo I, II, III y IV. Dichas diferencias se reconocen por las características de los patrones de difracción de rayos X. La celulosa I es la más encontrada en la naturaleza y es una mezcla de dos formas cristalinas individuales: celulosa  $I_{\alpha}$  (triclínica) y  $I_{\beta}$  (monoclínica) (Gong, et al., 2017). Los picos de difracción más característicos de la celulosa tipo  $I_{\beta}$  (que es la forma cristalina esperada en la materia prima y los productos), con los ángulos de Bragg alrededor de  $2\theta \approx 14.6^{\circ}$ ,  $16.7^{\circ}$  y  $22.5^{\circ}$ , los cuales se asignan a los planos cristalográficos (1 1<sup>-</sup> 0), (110) y (200) de la celda cristalina (Gong, et al., 2017). Para determinar el tamaño de la celda cristalina y el espaciado (d) de los cristales, debe usarse el pico máximo de difracción, que en este caso es el del plano cristalográfico (200).

Para determinar el porcentaje de cristalinidad de las muestras, se utilizará el método y ecuación desarrollado por Segal (Bolio, et al., 2011),

Ec.(1):

$$X_c\% = 100[1-(I_1/I_2)] \quad (1)$$

Donde:  $I_1$  es la intensidad del pico mínimo y  $I_2$  es la intensidad máxima del pico cristalino, respectivamente.

El tamaño del cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer Cullity Ec. (2):

$$t = 0.9\lambda/B \cos \theta \quad (2)$$

Donde: t es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ), B es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (en radianes),  $\theta$  es la posición del pico de difracción y 0.9 es el factor de forma del cristal (el cual para simplificar los cálculos se redondea a 1).

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos (Técnicas de Caracterización, s.f.).

### **2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y espectroscopía de Rayos X de energía Dispersiva (SEM-XEDS)**

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza una fuente de radiación, la cual emite un haz de electrones acelerados, mediante el cual se realiza un barrido de la superficie de la muestra gracias a dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo (uno de los pares desvía el haz en la dirección X y el otro lo hace en la dirección Y). Esto permite que la muestra pueda ser irradiada completamente con el haz de electrones (al vacío), generando señales de la muestra, las cuales son codificadas para obtener imágenes. La resolución de la técnica es muy alta y ronda entre 20 ~ 50 Å (Técnicas de Caracterización, s.f.).

Mediante esta técnica se estudiará la morfología y topografía de la superficie y la microestructura, tanto de la materia prima como de los productos obtenidos. Además, mediante esta técnica se realizará un análisis por electrones retrodispersados, los cuales inciden en las capas más internas de los átomos de la muestra, dando lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra (análisis de rayos X de energía dispersiva, XEDS; un análisis químico elemental) (Técnicas de Caracterización, s.f.).

Se obtendrán micrografías de las fibras sin tratar y de los productos después de los tratamientos termoquímicos (llevados a cabo a diferentes temperaturas, concentraciones, tiempos de tratamiento y clases de agentes químicos) para comparar los cambios entre las estructuras fibrilares y cristalinas. Al ser las muestras no conductoras de la electricidad, es necesario recubrir las con una cubierta conductora (comúnmente de oro, el cual es muy buen conductor del calor y la electricidad), lo que permite la libre circulación de los electrones a tierra, minimizando así los problemas asociados con la acumulación de carga sobre la muestra para obtener imágenes de gran resolución (Técnicas de Caracterización, s.f.).

### **2.4 Microscopía de Sonda de Barrido (SPM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La microscopía de barrido por sonda (Scanning Probe Microscopy, SPM) es un grupo de técnicas microscópicas que permiten realizar análisis de superficie, morfológicos, magnéticos, mecánicos, químicos, de conductividad, entre otros, con resoluciones incluso mayores que la microscopía electrónica de barrido (Arroyave, 2008). La microscopía de barrido por sonda permite realizar distintas técnicas microscópicas, como: Microscopía de Fuerza Atómica en contacto y no contacto (AFM-C, AFM-NC), Microscopía de Fuerza Magnética (MFM), Microscopía de Fuerza Electrostrática (EFM) y más. El sistema de funcionamiento de un sistema SPM es realizar un barrido de la muestra en un patrón de área cuadrado, mediante un elemento conocido como “sonda”, el cual, dependiendo de la técnica empleada, puede variar sus características de composición, forma, tamaño y tipo de interacción física con la muestra, lo que permite captar múltiples propiedades superficiales de la muestra por analizar (Arroyave, 2008).

La técnica en particular que se empleará para el análisis de los nanocristales de celulosa es la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), la cual es un método instrumental de caracterización de superficies y películas y que permite obtener la morfología superficial de un material en un rango de micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) hasta ángstrom ( $\text{\AA}$ ) (Sandoval y Otálora, s.f.). Su funcionamiento se basa en examinar la superficie de una muestra mediante una punta aguda de un par de micrómetros de longitud y menos de  $100 \text{\AA}$  en diámetro (Sandoval y Otálora, s.f.), las cuales pueden ser de nitruro de silicio ( $\text{SiN}_3$ ), diamante u oro (Arroyave, 2008). Dicha punta está soportada en un cantiléver, el cual tiene una longitud de  $100$  a  $200 \mu\text{m}$ . Las fuerzas electrostáticas entre la punta y la superficie de la muestra producen que el cantiléver se curve o desvíe. Tal desviación es medida mediante un detector conforme la punta es barrida sobre la muestra (o la muestra es barrida bajo la punta). Las desviaciones registradas permiten generar un mapa de la superficie topográfica, lo que permite realizar medidas de tamaño de grano y rugosidad de superficie (Sandoval y Otálora, s.f.). Esta técnica permite dilucidar longitud, diámetro y altura, mediante los cuales se determina la relación de aspecto de los CNCs.

## 2.5 Microscopía Óptica

La microscopía óptica es de gran utilidad cualitativa en el seguimiento de la disolución de las cadenas de celulosa y el desfibrado del algodón. Mediante esta técnica, de forma práctica puede observarse la evolución de la degradación de las fibras en tiempo real, lo que permite un control más certero de las condiciones de reacción, como los tiempos de tratamiento, concentraciones de reactivos, temperaturas, etc.

Por una parte, la técnica de luz reflejada permite captar materiales opacos o espesos y así se pueden medir parámetros como la longitud y el diámetro (de las fibras iniciales y de la nanocelulosa aislada) (Tipos de microscopios, s.f.). Mientras que la técnica de luz transmitida permite la dilucidación estructural interna de los haces de fibras (esta técnica es ideal para contemplar materiales transparentes y muy finos, como células ) (Tipos de microscopios, s.f.), además de que también ayuda a identificar la celulosa pura, ya que ésta es semi transparente y blanca y si hubiese impurezas en las fibras (las cuales son opacas) podrían apreciarse con la microscopía de luz reflejada y/o transmitida.

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## MATERIALES Y EQUIPOS

### 3.1 Materia prima

Algodón plisado, marca ZUUM. En las características del producto se especifica que es algodón 100 % biodegradable.

Ropa usada blanca 100% de algodón, de acuerdo a las especificaciones de la etiqueta.

### 3.2 Reactivos

Celulosa (Sigmacell, Sigma-Aldrich, en forma de fibras)

Agua destilada ( $H_2O$ )

Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )

Hidróxido de sodio ( $NaOH$ )

Ácido acético ( $CH_3COOH$ )

Ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )

Urea [ $CO(NH_2)_2$ ]

Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

Etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ )

### 3.3 Material de laboratorio

Matraz de destilación de bola

Tubo condensador

Vasos de precipitado

Pipetas volumétricas

Agitador de vidrio

Matraces (distintos tipos)

Cajas Petri

Probetas volumétricas

Parrilla de calentamiento con agitación magnética

Bomba de recirculación de agua y mangueras de látex

### **3.4 Equipos instrumentales**

Espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), marca Bruker, modelo VERTEX 70.

Difractómetro de rayos X en polvos, marca Bruker, modelo D8 DISCOVER.

Microscopio electrónico de barrido, marca Jeol, modelo JSM-6610LV.

Microscopio de sonda de barrido, marca Jeol, modelo JSPM-5200.

Microscopio óptico, marca ZEISS, modelo Scope.A1

Equipo de digestión por microondas, marca MILESTONE, modelo START D.

## **METODOLOGÍA**

### **3.5 Hidrólisis convencional con $H_2SO_4$ de las fibras de algodón plisado para la obtención de nanocristales (NCC 1 y NCC 2)**

Para el estudio de la hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  se realizaron 2 experimentos, modificando las condiciones de reacción para cada uno (tiempo de reacción, concentración del ácido, temperatura, sonicación). Esto se hizo con el fin de evaluar las mejores condiciones de reacción y tomarlas como referencia para las hidrólisis con solventes alternativos.

**NCC 1:** Se pesaron 4 g de fibras de algodón plisado, las cuales fueron recortadas para reducir su largo (como pretratamiento mecánico). Tales fibras se pusieron a remojar y a agitar durante 3 horas, en una solución acuosa caliente de hidróxido de sodio al 2% (p/p), para que las fibras sufrieran hinchamiento, penetrando así moléculas de agua entre las fibras. Esto se hace como pretratamiento químico con la intención de facilitar la hidrólisis ácida (las fibras al hincharse se separan y así los iones hidronio del ácido pueden penetrar más fácilmente entre las fibras y escindir los enlaces glucosídicos). Posterior a esto, se centrifugó la disolución y se lavaron las fibras de celulosa con agua destilada.

La hidrólisis ácida se llevó a cabo en un equipo de reflujo simple como el que se muestra en la figura 6. Las fibras fueron depositadas en una disolución acuosa de ácido sulfúrico al 42% (v/v), durante 4 horas a  $50^\circ C$  con agitación constante. Este procedimiento se denomina pulpeo, ya que se forma una pulpa (pasta) de celulosa. Durante este procedimiento se degradan las hemicelulosas presentes en el algodón y se rompen los enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos, disminuyendo el grado de polimerización de las cadenas de celulosa.

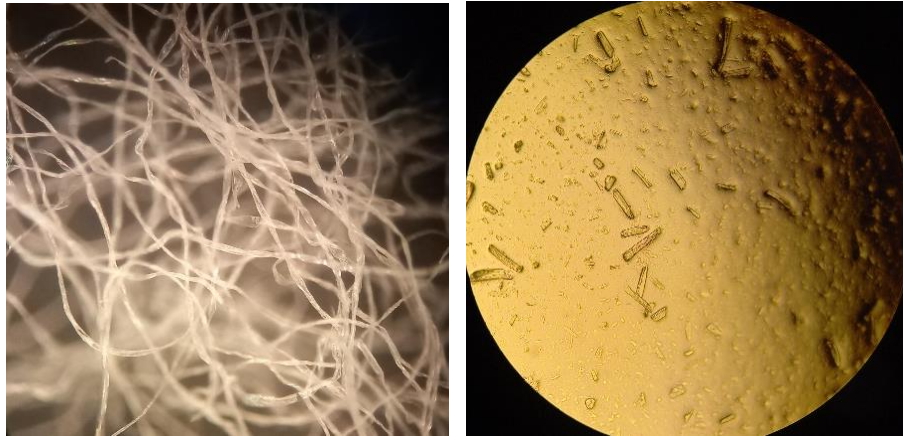


**Figura 6.** Equipo de destilación simple en el que se realizó la hidrólisis ácida de las fibras de algodón plisado.

La mezcla de reacción se metió a un baño ultrasónico durante 20 minutos, con el fin de fragmentar aún más las fibras de celulosa y liberar los cristales. Posteriormente, la mezcla de reacción se neutralizó con una disolución acuosa de NaOH (al 20 %) hasta un pH neutro. La mezcla neutralizada se centrifugó para separar los NCC del líquido. Una vez separada la fracción sólida de la líquida, se lavaron los NCC con agua destilada 3 veces (alternando con centrifugación). La apariencia de los NCC centrifugados es cremosa y blanca como puede apreciarse en la figura 7 (se separó un poco de esta pasta para secarla y caracterizarla). En la figura 8, puede apreciarse el cambio estructural de las fibras de algodón antes y después de la hidrólisis ácida (bajo el microscopio óptico). En el hidrolizado se observa una dispersión de tamaños entre las partes cristalinas (las cuales tienen forma de varillas alargadas).

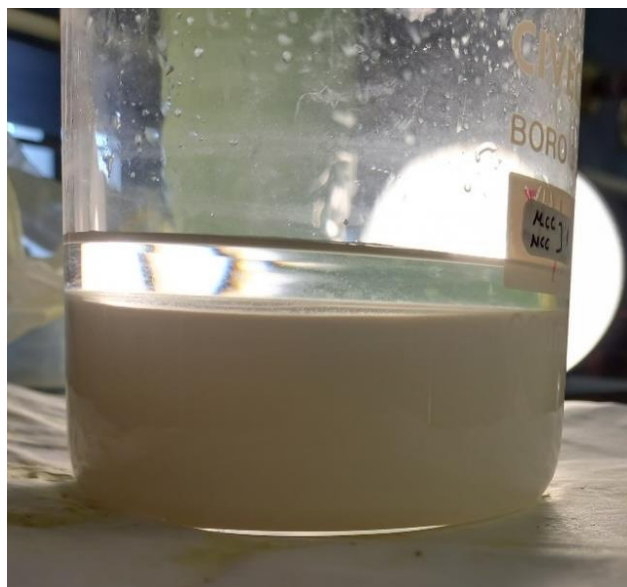


**Figura 7.** Apariencia del hidrolizado NCC 1 con  $H_2SO_4$  de las fibras de algodón plisado, antes de ser dispersado en agua destilada.



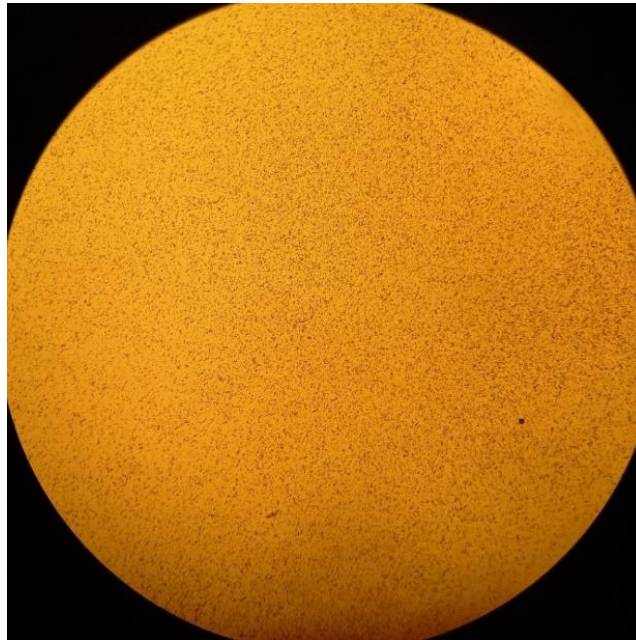
**Figura 8.** Comparación de la apariencia de las fibras de algodón antes y después del tratamiento ácido (microscopía óptica). Fibras de algodón plisado (izq.). Tras la hidrólisis, las fibras se fragmentaron, dejando estructuras cristalinas alargadas (der.).

La fracción sólida se depositó en agua destilada para formar una suspensión, la cual se metió a un baño ultrasónico por 20 minutos para dispersar los NCC (además de fragmentar las fibras, la sonicación tiene la función de dispersar los cristales de celulosa, originando una suspensión coloidal estable). En la figura 9 se aprecia la separación de fases entre los NCC y el agua en la suspensión. En dicha suspensión, puede apreciarse el efecto de la modificación superficial con grupos semi éster (de carga negativa), ya que los NCC no se aglomeran entre sí y permanecen “flotando” en dicha suspensión, en un equilibrio electrostático. Esta suspensión se almacenó para futuros estudios. Se designa a la suspensión como NCC 1.



**Figura 9.** Apariencia de la suspensión de NCC 1. Separación de fases, con NCCs estabilizados en suspensión por la repulsión de sus cargas negativas. La fase blanca inferior son los NCCs; la fase transparente superior es agua destilada.

**NCC 2:** Se pesaron 4 g de algodón plisado. El pretratamiento de la materia prima antes de la hidrólisis ácida fue el mismo que para NCC 1. Lo que se modificó fueron las condiciones de la hidrólisis. En este experimento, la concentración del  $H_2SO_4$  fue de 57% (v/v), durante 6 h a  $50^\circ C$  con agitación constante. Transcurridas las 6 horas, se apagó el calentamiento y la mezcla de reacción se sometió a baño ultrasónico por 15 minutos. A diferencia del experimento 1, la reacción no se neutralizó, sino que se dejó en agitación constante (sin calentamiento) en una nueva disolución ácida, pero menos concentrada (al 25 % v/v). Esto se realizó con el fin de no excederse en la hidrólisis y degradar los NCC hasta azúcares. Esta agitación constante e hidrólisis suave se realizó durante 11 h (de un día para otro), alternando con baños de ultrasonido cada determinado tiempo. Como puede apreciarse en la figura 10, estas condiciones de hidrólisis condujeron a un tamaño de cristales más pequeño y más homogéneo (a diferencia de NCC 1).

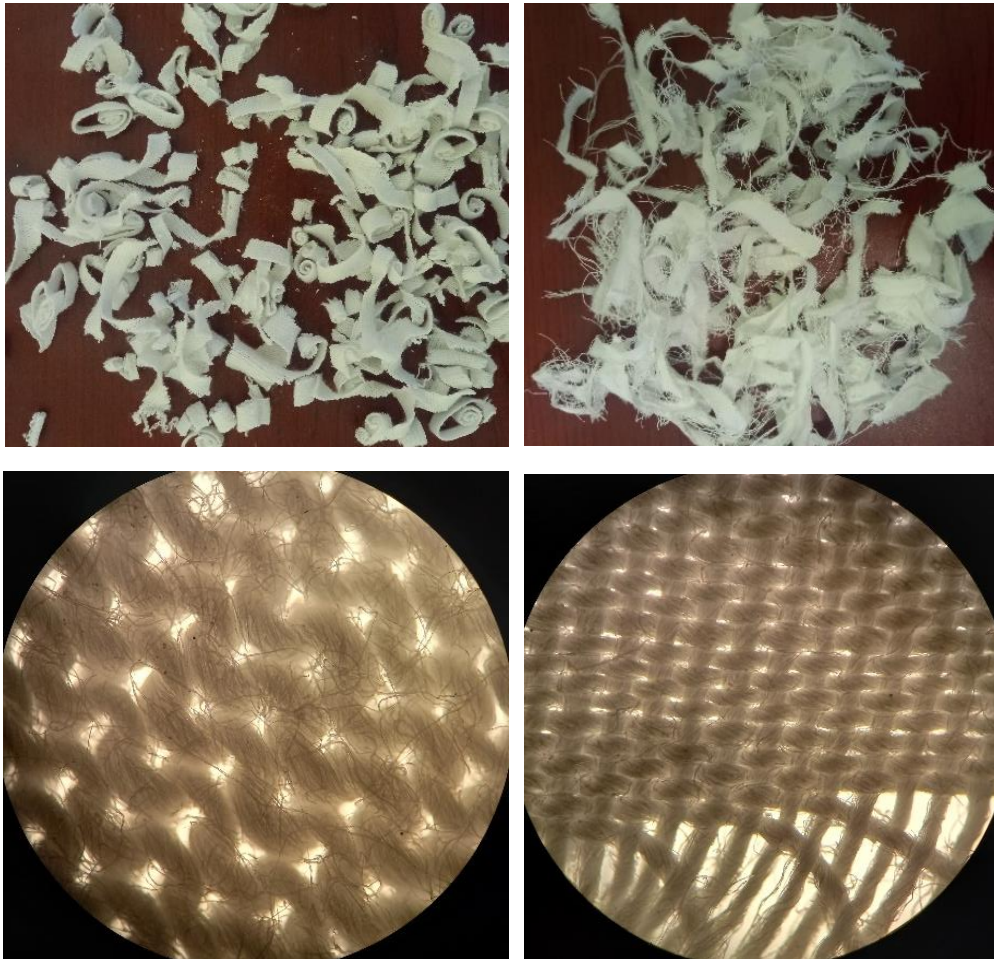


***Figura 10.** Apariencia del hidrolizado de las fibras de algodón plisado (NCC 2) vistas en microscopio óptico con campo oscuro. Puede observarse una dispersión de tamaños más homogénea que en NCC 1.*

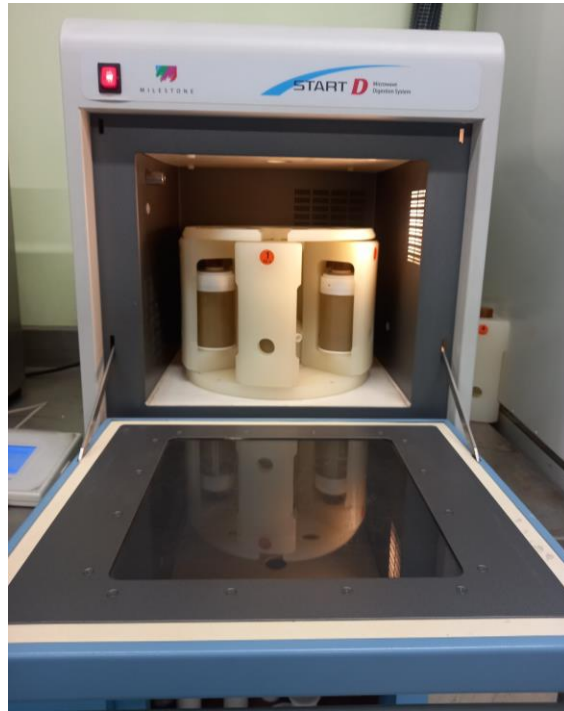
Para detener la hidrólisis, la mezcla de reacción se neutralizó con una disolución de NaOH (al 20 %) hasta pH neutro. La mezcla neutralizada se centrifugó para separar los NCC del líquido. Una vez separada la fracción sólida de la líquida, se lavó el producto de reacción con agua destilada 3 veces (alternando con centrifugación). Estos pasos fueron los mismos que para NCC 1. Finalmente, la fracción sólida ya lavada se depositó en agua destilada y se sonicó por 20 minutos para dispersar los NCC y formar un coloide. Esta suspensión se almacenó para futuros estudios. Se designa a la suspensión como NCC 2.

### 3.6 Alternativas para la disolución de celulosa a partir de las fibras textiles

La materia prima empleada fueron fibras textiles de algodón obtenidas de 2 tipos distintos de prenda: el primer tipo de fibras se obtuvo de una “playera preencogida” blanca 100% de algodón (estas fibras son elásticas). El segundo tipo de fibras se obtuvo de una “chamarras” blanca 100% de algodón (estas fibras no presentan elasticidad). Las diferencias entre ambas fibras pueden apreciarse en la figura 11. Empleando estas fibras textiles de residuo como materia prima, se realizaron una serie de experimentos utilizando diferentes clases de disolventes, distintas concentraciones, variando los tiempos de reacción, la temperatura y potencia de radiación en un reactor de digestión por microondas (figura 12). Esto con el propósito de analizar los factores determinantes en la hidrólisis de las cadenas de celulosa.



*Figura 11. Textiles de algodón bajo el microscopio óptico. Puede apreciarse la textura de los tejidos a simple vista y bajo el microscopio óptico (campo oscuro). Playera de algodón preencogido (izq.). Chamarras de algodón (der.).*



*Figura 12. Reactor de digestión por microondas.*

### **3.7 Hidrólisis de control con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el reactor de microondas**

Antes de efectuar los experimentos sobre las fibras textiles empleando otros disolventes, se realizaron tres hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el microondas sobre las fibras de las materias primas (algodón plisado, playera y chamarra), como reacción de control y referencia. Se empleó ácido sulfúrico por ser un proceso ya analizado y para evaluar las condiciones más óptimas de reacción. Como pretratamiento, las fibras fueron recortadas y maceradas en agua caliente durante un par de horas para que se hincharan (con agitación constante).

Para el proceso de hidrólisis, se pesaron 0.5 g de cada tipo de fibra, las cuales se depositaron en 15 mL de una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 9% (se disminuyó drásticamente la concentración de ácido para evaluar el efecto que tiene la presión dentro de los viales de reacción sellados). Las condiciones de reacción en el microondas fueron: 110°C durante 30 minutos a 400 W. Después de este tiempo, los viales reacción se dejaron enfriando para poder abrirlos. Al revisar los viales, las fibras aparentemente seguían enteras, lo que se descartó cuando con un agitador de vidrio se “machacaron” y éstas se solubilizaron (deshicieron) en el medio de reacción (el reactor de microondas no ofrece la opción de agitación). En este punto se hizo evidente que la agitación (como tratamiento mecánico) es un requerimiento necesario para una mejor y más rápida solubilización de las cadenas de celulosa. Estas fibras fueron sacadas del reactor y puestas bajo agitación magnética (sin calentamiento) para fragmentarlas totalmente.

Al observar en el microscopio óptico que aún había fibras muy largas en el medio de reacción, se agregó a cada vial 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se volvieron a meter al microondas, variando las condiciones de reacción, las cuales fueron: 130°C durante 20 minutos a 250 W. Al abrir los viales nuevamente y revisar las mezclas de reacción en el microscopio, se observó que las condiciones programadas no fueron suficientes, pues aún había muchas fibras largas. Por tal razón, se elevaron las condiciones de reacción, las cuales fueron: 200°C durante 25 minutos a 250 W. No obstante, con tales condiciones, las fibras textiles se hidrolizaron a azúcares (las mezclas tomaron un color marrón muy oscuro, desprendiendo un aroma dulce y de consistencia espesa). Las fibras del algodón plisado sufrieron una hidrólisis parcial a azúcares (pues la mezcla tomó un color marrón muy claro); tal mezcla se dejó en agitación magnética sin calentamiento para inducir una mejor fragmentación de las fibras.

Estas primeras hidrólisis sirvieron como práctica para evaluar las condiciones más óptimas de reacción. Las condiciones de reacción empleadas sirvieron como base para determinar los parámetros de reacción más adecuados para ser replicados en los experimentos sobre las fibras textiles empleando otro tipo de disolventes.

### 3.8 Disolución de las fibras textiles empleando otros disolventes en el reactor de microondas

Las fibras textiles (de la playera y chamarra) fueron tratadas con 3 distintos sistemas de disolventes: 1) ácido acético/agua, 2) etilenglicol/NaOH/agua, 3) urea/NaOH/agua (a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción). Se eligieron estos sistemas por emplear reactivos de fácil acceso, económicos y de baja o nula toxicidad. En la tabla 3 se resume el tipo de fibra empleada, así como las distintas clases de disolventes y condiciones de reacción (las concentraciones de los reactivos son pequeñas, ya que, al efectuarse las reacciones en el reactor de microondas, pueden disminuirse, al menos teóricamente, dichas concentraciones gracias a que se alcanzan mayores presiones y, por tanto, mayores temperaturas dentro de los viales de reacción).

*Tabla 3. Tipo de fibra empleada, tipo de disolvente y condiciones de reacción en el reactor de microondas. Todas las mezclas de reacción fueron acuosas. Las concentraciones en porcentaje son peso/peso (p/p).*

Tipo de fibra	Masa (g)	Tipo y concentración en % de disolvente en solución acuosa (10 ml vol. total)	Tiempo (min)	°C	Watts
Fibra textil (chamarra)	0.2	NaOH (6%) Urea (10%)	50	190	350
Fibra textil (chamarra)	0.2	NaOH (7%) Etilenglicol (10%)	60	190	350

Fibra textil (chamarra)	0.2	NaOH (6%) Urea (10%)	50	190	350
Fibra textil (playera)	0.2	NaOH (7%) Etilenglicol (10%)	60	190	350
Fibra textil (playera)	0.2	NaOH (6%) Urea (10%)	50	190	350
Fibra textil (playera)	0.1	Ácido acético (60%)	30	140	250

El NaOH usualmente es empleado como pretratamiento de biomasa para degradar las sustancias que no son celulosa y así poder aislarla. No obstante, el hidróxido va más allá y también puede romper los enlaces glucosídicos presentes entre las cadenas de celulosa (Gunnar, et al., s.f.). De esta forma, el NaOH no sólo cumple la función de hinchar las fibras de celulosa (mejorando la permeabilidad hacia los haces microfibrilares de los iones hidronio durante la hidrólisis ácida), sino que también puede disminuir el grado de polimerización e incrementar el área superficial. Además, el NaOH y la celulosa forman interacciones iónicas solvatadas y coordinadas (Reyes, et al., 2022), que modifican los enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares, incrementando de esta forma la reactividad de la celulosa. El empleo de NaOH fue previo a las disoluciones con urea y etilenglicol, los cuales fueron agregados posteriormente a las distintas mezclas agua-NaOH-celulosa.

En el caso del sistema NaOH/urea, la urea tiene la función de ser un aditivo en la reacción de la celulosa y el NaOH (Haro, 2019). Así, una vez formadas las interacciones entre el NaOH y las cadenas de celulosa, la urea puede agregarse a la superficie de estas nuevas redes para crear un complejo estable de inclusión de celulosa, el cual se agrupa entre la celulosa, el NaOH, la urea y el H<sub>2</sub>O, a través de enlaces de hidrógeno que fragmentan de forma efectiva los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de la celulosa (disolviéndola y llevándola de esta forma a solución acuosa) (Haro, 2019).

El empleo de etilenglicol (un disolvente polihidroxilado) no está tan reportado, pero se ha estudiado que también puede despolimerizar la celulosa a través de una solvólisis, induciendo la ruptura aleatoria de los enlaces glucosídicos (mecanismo no limitado por la accesibilidad de los reactivos y, por tanto, no selectivo entre las regiones cristalinas y amorfas) (Bouchard, et al., 1993). Por esta razón, este solvente fue de interés experimental.

No obstante, con estos sistemas y condiciones de reacción no se logró la disolución total de las fibras de celulosa (hubo disolución parcial, pero mínima, apenas perceptible a simple vista). Esto se atribuye a las bajas concentraciones de los reactivos, a la falta de agitación durante el tratamiento térmico y pese a que las temperaturas programadas fueron mayores

que las empleadas con el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aun así, no fueron suficientes. Se concluye que el “poder” de disolución de tales sistemas reactivos no fue efectivo como en el caso del ácido sulfúrico.

La fibra textil (playera) que se hidrolizó con ácido acético fue observada en el microscopio óptico y pudo apreciarse la fragmentación de las fibras, pero con una dispersión de tamaños entre los dominios cristalinos. Por tal motivo, las fibras fueron puestas bajo agitación vigorosa sin temperatura y sin neutralizar el ácido (en este punto, una vez más queda en evidencia el papel tan importante que juega la agitación magnética como tratamiento mecánico para fragmentar las fibras de forma homogénea). La hidrólisis con ácido acético mostró un efecto que buscaba lograrse con el uso del digestor de microondas: que, al incrementar la presión, incrementase el punto de ebullición del sistema disolvente. El vial de este sistema alcanzó temperaturas mucho mayores que los otros viales (ya que éste estaba más caliente al tacto), lo que indicó que la presión dentro del vial favoreció que se alcanzaran mayores temperaturas (gracias al relativo bajo punto de ebullición del ácido acético). Después de estas observaciones, se decidió realizar más experimentos empleando ácido acético como sistema hidrolítico de las fibras textiles (las condiciones y factores que intervienen en la disolución de las cadenas de celulosa con este disolvente se discuten en la sección 5.1, conclusiones).

### 3.9 Modificación superficial de NCC 2

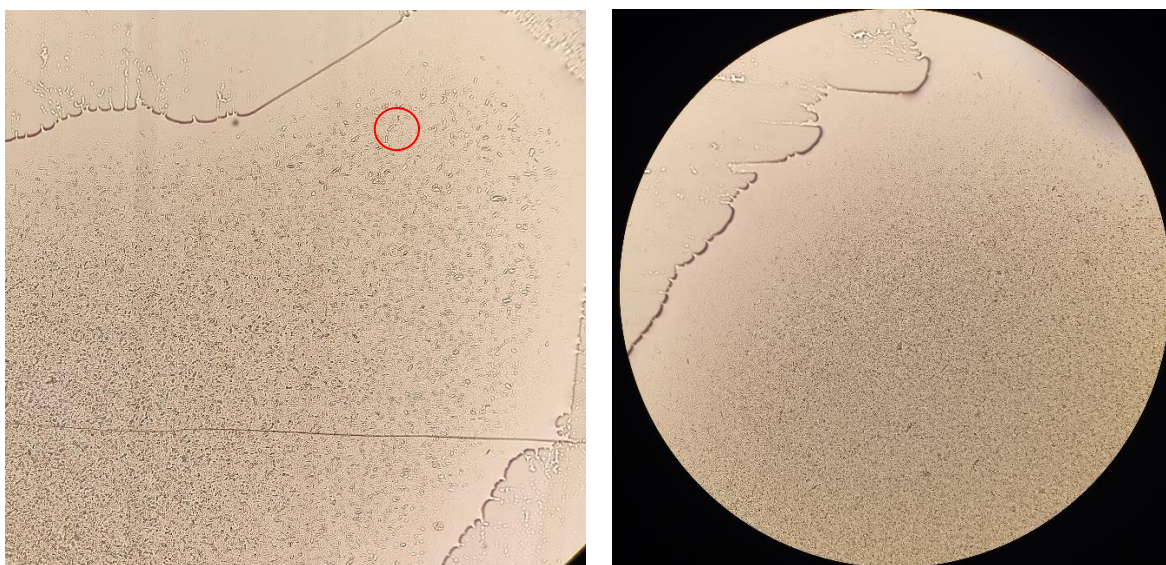
Se investigó la modificación superficial de los grupos funcionales presentes en los cristales obtenidos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NCC 2). Con este fin, se emplearon dos sistemas acuosos: NaOH/urea y ácido cítrico. Estas reacciones se realizaron con el fin de modificar superficialmente los NCC, mejorar las propiedades de afinidad química hacia ciertos compuestos (para futuros trabajos) y analizar los factores que influyen en la funcionalización superficial. Las concentraciones y condiciones de reacción se resumen en la tabla 4.

*Tabla 4. Condiciones de reacción para la funcionalización superficial de NCC 2.*

Hidrolizado	V <sub>suspensión</sub> (ml)	Tipo de solvente empleado	% peso (p/p)	Tiempo de reacción	°C	Observaciones
NCC 2	100	NaOH/ Urea	7 % y 10 % (respectivamente)	24 h (agitación constante)	Sin calentamiento	La reacción es exotérmica (se calienta). Los dominios cristalinos disminuyeron su tamaño y se homogeneizaron en tamaño
NCC 2	100	Ácido cítrico	12%	24 h (agitación constante)	50 °C, durante 2 h	

La elección de modificar superficialmente los cristales de celulosa con NaOH/urea se basó en la discusión previa de la sección 3.8. Se escogió al ácido cítrico para funcionalizar los cristales de celulosa NCC 2 debido a que funciona como agente esterificante y reticulante en polisacáridos (al igual que otros ácidos policarboxílicos) (Pereira, et al., 2022). La esterificación se lleva a cabo mediante la unión de un grupo carboxílico del ácido con un grupo funcional  $-OH$  de la celulosa; reacciones adicionales de esterificación con otros grupos  $-OH$  celulósicos pueden producir reticulaciones entre las cadenas de celulosa (Pereira, et al., 2022).

En la figura 13 se visualizan bajo el microscopio óptico los productos obtenidos después de los tratamientos. Puede apreciarse una dispersión de tamaño más homogénea en ambas muestras, con tamaños similares a los cristales de NCC 2 del material de partida. Esto es indicativo de que la funcionalización química no altera la estructura inicial, realizándose sobre la superficie. Más adelante se discutirán las propiedades químicas de ambas funcionalizaciones mediante FTIR.



*Figura 13. Comparativa de los cristales de celulosa NCC 2 funcionalizados. Urea (izq.). Ácido Cítrico (der.).*

### **3.10 Hidrólisis de las fibras textiles en el reactor de microondas empleando ácido acético como disolvente catalizado por $H_2SO_4/H_2O_2$**

El experimento con ácido acético de la sección 3.8 sirvió como referencia para realizar otras hidrólisis sobre las fibras textiles empleando el mismo ácido en solución acuosa. Este solvente presenta un punto de ebullición relativamente bajo ( $118^\circ C$ ), lo que favorece a que dentro del vial de reacción la presión y temperatura aumenten, favoreciendo así la escisión de las cadenas de celulosa en las fibras empleando menor cantidad de disolvente. Además, se empleó un catalizador en fase homogénea para favorecer el proceso de hidrólisis ( $H_2SO_4$

o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Las condiciones de reacción en el reactor de microondas y el tipo de fibra empleada se resumen en la tabla 5. Todos los hidrolizados fueron sometidos a agitación magnética vigorosa y a baños ultrasónicos después de los tratamientos termoquímicos con el fin de fragmentar aún más las fibras y formar suspensiones acuosas homogéneas. Aún con el poco tiempo de reacción, las fibras lograron disolverse. Esto se constató bajo el microscopio óptico. Los cristales más pequeños y homogéneos se obtuvieron en los hidrolizados A y B, por lo que éstos fueron los que se caracterizaron mediante FTIR y DRX. Esta observación indica que el efecto catalítico es mayor empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Tabla 5. Condiciones de reacción de las fibras textiles con ácido acético*

<b>Fibra textil</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>% (v/v) CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>ml catalizador</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>°C</b>	<b>W</b>	<b>¿Hubo disolución?</b>
Fibra chamarra: A	0.1	25 (16 mL vol. total)	2 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	120	290	Sí
Fibra playera: B	0.1	32 (16 mL vol. total)	0.75 ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	120	290	Sí
Fibra chamarra: C	0.2	30 (30 mL vol. total)	1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	130	350	Sí
Fibra playera: D	0.2	30 (30 mL vol. total)	1 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30	130	350	Sí

Cuando el ácido acético reacciona con la celulosa, se introduce un grupo acetilo sobre la superficie celulósica, lo que disminuye la hidrofiliidad de la celulosa (Hui, et al., 2020). Mediante esta reacción, no sólo se lleva a cabo la hidrólisis de las cadenas celulósicas, sino que también se realiza una modificación química superficial con grupos éster. El empleo del catalizador es para favorecer la cinética de hidrólisis, ya que generalmente los ácidos orgánicos por ser más débiles que los inorgánicos, requieren de tiempos y temperaturas de reacción mayores (Hui, et al., 2020).

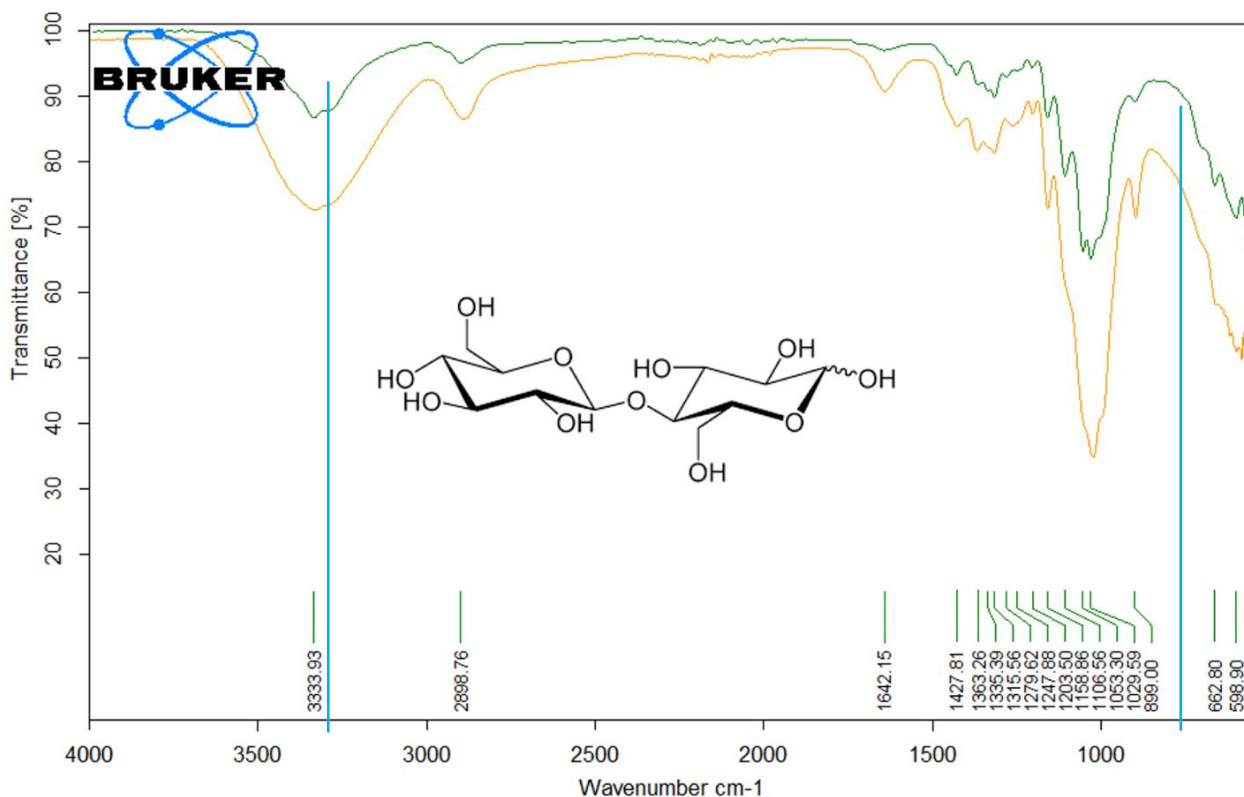
Aunque se esperaba que el empleo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produjese radicales libres y fuese mejor catalizador, los hidrolizados catalizados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presentan mejores resultados, lo que indica que el mecanismo ácido es más selectivo y eficaz para escindir los enlaces β-glucosídicos (probablemente los radicales libres generados por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sean menos selectivos y reaccionen con otros grupos funcionales presentes en los dímeros de celobiosa, como hidroxilos). Esto es indicativo del por qué un ácido diprótico como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es eficaz en la disolución de fibras de celulosa. Este hecho da lugar a la hipótesis de que un mejor disolvente de celulosa sería un ácido triprótico (como el ácido fosfórico o el ácido cítrico). Las distintas condiciones de reacción empleadas en la tabla 5 se eligieron con el fin de evaluar la influencia de los distintos factores en la disolución, así como optimizar el proceso general de obtención de nanocristales de celulosa.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## Espectroscopía de Infrarrojo Por Transformada De Fourier (FTIR)

### 4.1 Sigmacell y algodón plisado

La figura 14 muestra los espectros de infrarrojo de la celulosa pura grado reactivo (Sigmacell) y del algodón plisado, los cuales se utilizaron como espectros de referencia debido a la pureza en celulosa de ambas muestras. Las líneas azules señalan dos bandas características de la celulosa tipo I ( $\beta$ -celulosa): de estiramiento  $\text{-OH}$  cercana a  $3290\text{ cm}^{-1}$  (reportada alrededor de  $3270\text{ cm}^{-1}$ ) y de flexión  $\text{-OH}$  fuera del plano cercana a  $700\text{ cm}^{-1}$  (reportada alrededor de  $710\text{ cm}^{-1}$ ) (Ping y You-Lo, 2010). Si bien estas bandas están eclipsadas por otras intensidades, su presencia constata que el algodón plisado y la celulosa Sigmacell son celulosas tipo  $I_{\beta}$ .



**Figura 14.** Espectro de infrarrojo de la celulosa pura Sigmacell (naranja) y el algodón plisado (verde). La técnica empleada fue Reflectancia Total Atenuada (ATR).

En la tabla 6, se indican los números de onda y tipo de vibración que los distintos grupos funcionales del polímero de celulosa presentan (los valores de  $\text{cm}^{-1}$  son los registrados en el espectro del algodón plisado). En la figura 14, se observa que ambos espectros presentan las mismas bandas en iguales números de onda, pero con diferentes intensidades. El espectro del algodón plisado presenta mejor definición, pues alrededor del máximo en  $1029\text{ cm}^{-1}$ , lo que aparece como una sola banda en el espectro de Sigmacell, en realidad son 3 bandas distintas

en el espectro del algodón plisado. Esto puede deberse a que la muestra Sigmacell presenta un mayor contenido de agua adsorbida, cuyo espectro solapa las bandas celulósicas (la banda más intensa presente alrededor de  $1642\text{ cm}^{-1}$  constata esto). Como el espectro del algodón plisado corresponde al de celulosa pura Sigmacell, puede constatarse la pureza celulósica de ambas muestras y, por tanto, se constata que el algodón plisado puede ser usado como material de referencia.

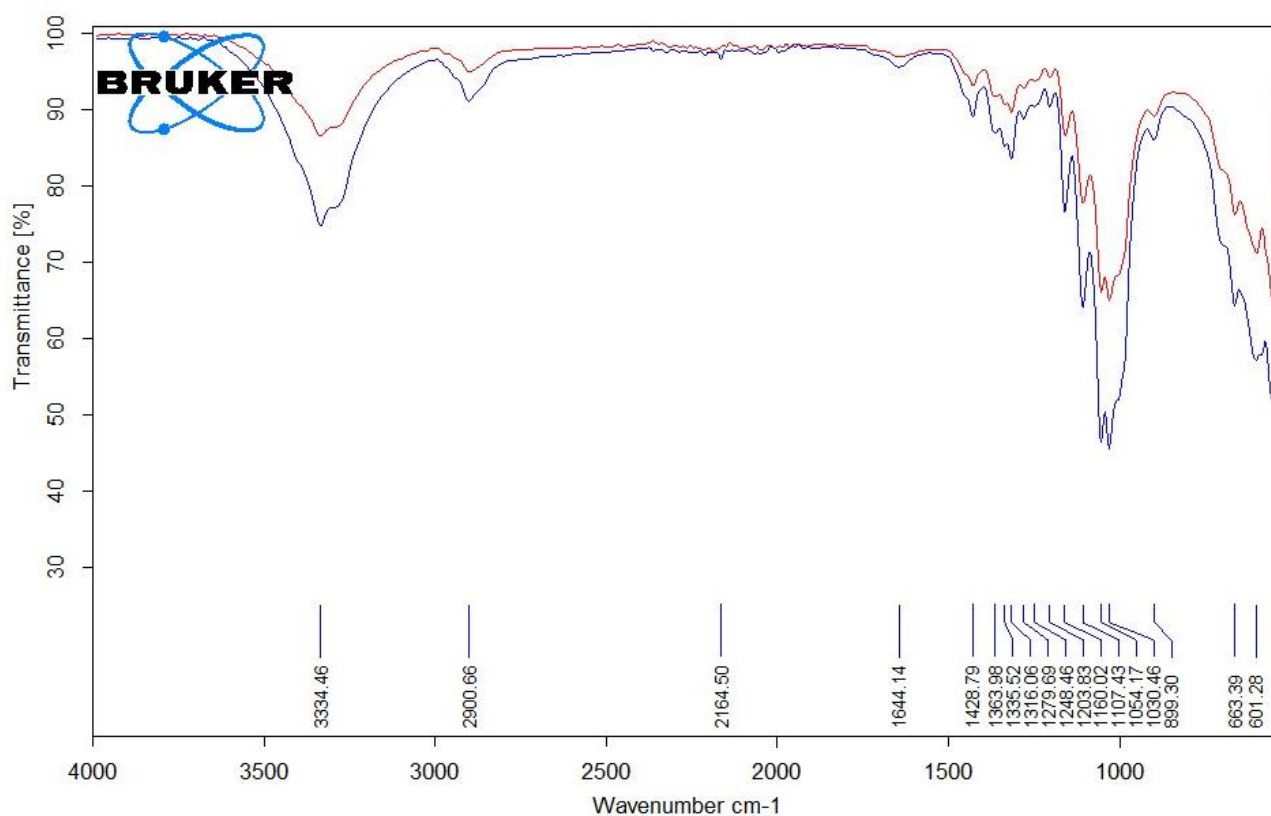
*Tabla 6. Bandas presentes en el espectro IR del algodón plisado, así como la asignación correspondiente al tipo de vibración.*

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3333	O – H	Estiramiento
2898	C – H	Estiramiento asimétrico
1642	H <sub>2</sub> O	Moléculas de agua adsorbidas
1427	– CH <sub>2</sub>	Estiramiento (mayor intensidad mayor cristalinidad)
1363	C – H	Flexión (asociada a disposición direccional)
1335	O – H	Deformación en el plano, alcoholes 1° y 2°
1315	C – H	Aleteo
1279	–	–
1247	–	–
1203	O – H	Deformación del plano
1158	C – O – C	Estiramiento asimétrico
1106	C – O	Estiramiento, alcohol 2°
1053	C – O – C	Contribución de anillo de piranosa, alcoholes y éteres
1029	C – O	Estiramiento de esqueleto de celulosa
899	C – O – C	Estiramiento de uniones $\beta$ -glucosídicas
662	C – OH	Flexión fuera del plano
598	–	–

Además de emplear los espectros de infrarrojo para el análisis de grupos funcionales, pureza y estructura de las materias primas y productos, se hará uso del infrarrojo para determinar el grado de cristalinidad de las fibras de algodón (antes y después de los tratamientos químicos). Esto se realiza con el fin de comparar el cambio de cristalinidad entre las materias primas y los productos obtenidos, mediante los índices LOI, TCI y HBI.

## 4.2 Algodón plisado vs. su hidrolizado con ácido sulfúrico

La figura 15 muestra los espectros de infrarrojo del algodón plisado y su hidrolizado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (NCC 2, por presentar los mejores resultados). En ambos espectros puede apreciarse que no hay un cambio significativo en las bandas presentes, sólo en la intensidad de éstas. Desafortunadamente, el grado de funcionalización superficial del grupo semi éster de sulfato no puede ser seguido mediante FTIR, debido a que las bandas reportadas para el grupo S=O (alrededor de 1202 cm<sup>-1</sup> (Gallardo, et al., 2021) y 1028 cm<sup>-1</sup> (Po-Yun, et al., 2021)) se ven obstruidas por las bandas de vibración de la celulosa. Sin embargo, puede deducirse que no hubo incorporación de otros grupos funcionales distintos a los esperados, debido a la similitud de bandas entre la materia prima y el hidrolizado, comprobándose espectroscópicamente la pureza de la celulosa en ambos casos.



**Figura 15.** Espectro de infrarrojo del algodón plisado (rojo) comparado con su hidrolizado (azul).

Para analizar los cambios en la cristalinidad, se hará uso del Índice de Orden Lateral (LOI), el Índice Cristalino Total (TCI) y el Índice de Enlaces de Hidrógeno (HBI). Como primer paso, se hace la conversión del % de transmitancia a absorbancia de todas las bandas de interés, usando la ecuación (3) (Fotometría y reflectometría, 2024):

$$A = 2 - \log (\% T) \quad (3)$$

Donde A es absorbancia y % T el porcentaje registrado de transmitancia en el espectro.

— En la tabla 7, se resumen los valores considerados de las bandas del algodón plisado y su hidrolizado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para calcular sus respectivos LOI:

**Tabla 7.** Bandas seleccionadas para el cálculo de LOI del algodón plisado y NCC 2.

<b>LOI</b>	<b>Algodón plisado</b>	<b>NCC 2</b>
Banda cristalina	1428.8 cm <sup>-1</sup>	1428.8 cm <sup>-1</sup>
	93.12 % T	89.11 % T
Banda amorfa	899.1 cm <sup>-1</sup>	899.1 cm <sup>-1</sup>
	89.12 % T	85.97 % T
Absorbancia de banda cristalina	0.0309	0.0500
Absorbancia de banda amorfa	0.0499	0.0656

Con estos valores de absorbancia obtenidos procedemos a realizar los cálculos para obtener el LOI (A<sub>1427</sub>/A<sub>899</sub>) del algodón plisado:

$$\text{LOI} = 0.309/0.0499 = \mathbf{0.6190}$$

En el caso del LOI de NCC 2, los cálculos son los siguientes:

$$\text{LOI} = 0.0500/0.0656 = \mathbf{0.7628}$$

El LOI incrementa en el hidrolizado (de 0.61 a 0.76), lo que indica un incremento en la cristalinidad del hidrolizado.

— Para calcular el TCI se procede del mismo modo que para el cálculo del LOI, empezando por la conversión del % T a absorbancia, para posteriormente efectuar la relación de absorbancia entre las bandas de interés. En la tabla 8 se resumen los parámetros del algodón plisado y su hidrolizado para el cálculo del TCI:

**Tabla 8.** Bandas seleccionadas para el cálculo del TCI del algodón plisado y NCC 2.

<b>TCI</b>	<b>Algodón plisado</b>	<b>NCC 2</b>
Banda cristalina	1363.5 cm <sup>-1</sup>	1363.5 cm <sup>-1</sup>
	91.73 % T	86.96 % T
Banda amorfa	2901.8 cm <sup>-1</sup>	2901.8 cm <sup>-1</sup>
	94.95 % T	91.17 % T
Absorbancia de banda cristalina	0.0374	0.0606
Absorbancia de banda amorfa	0.0224	0.0401

Con los valores de absorbancia obtenidos se realizan los cálculos para obtener el TCI ( $A_{1363}/A_{2907}$ ) del algodón plisado:

$$\text{TCI} = 0.0374/0.0224 = \mathbf{1.6656}$$

En el caso del TCI de NCC 2, los cálculos son los siguientes:

$$\text{TCI} = 0.0606/0.0401 = \mathbf{1.5118}$$

El TCI disminuye en el hidrolizado (pasa de 1.66 a 1.51). Esto es indicio de que la cristalinidad disminuyó.

— Para calcular el HBI se procede de la misma manera que para calcular el LOI y TCI, realizando primero la conversión del %T a absorbancia y posteriormente efectuando la relación entre la absorbancia de las bandas en cuestión. En la tabla 9, se resumen los parámetros del algodón plisado y su hidrolizado NCC 2 para el cálculo del HBI:

**Tabla 9.** Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI del algodón plisado y NCC 2.

<b>HBI</b>	<b>Algodón plisado</b>	<b>NCC 2</b>
Banda cristalina	3334.8 cm <sup>-1</sup>	3337.2 cm <sup>-1</sup>
	86.51 % T	74.83 % T
Banda amorfa	1336.9 cm <sup>-1</sup>	1336.9 cm <sup>-1</sup>
	90.62 % T	85.15 % T
Absorbancia de banda cristalina	0.0628	0.1259
Absorbancia de banda amorfa	0.0427	0.0698

Con estos valores de absorbancia procedemos a realizar los cálculos para obtener el HBI ( $A_{3350}/A_{1337}$ ) del algodón plisado:

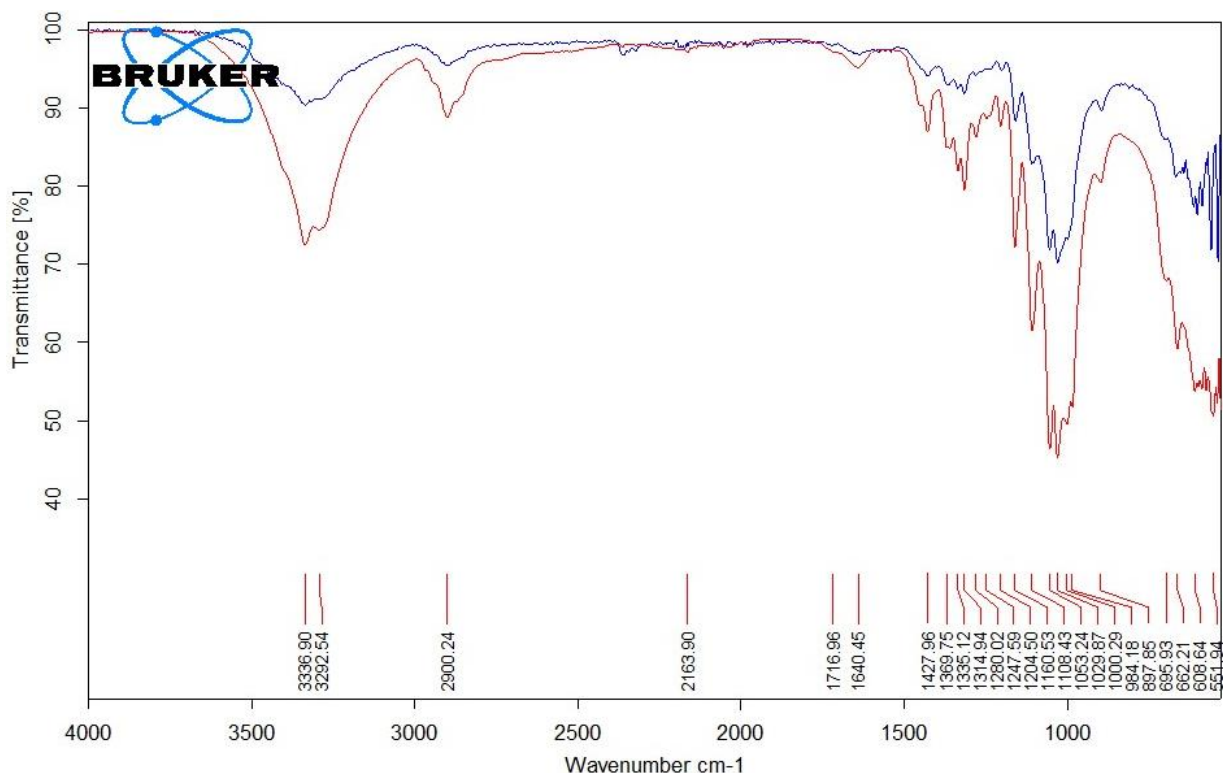
$$\text{HBI} = 0.0628/0.0427 = \mathbf{1.4708}$$

En el caso del HBI de NCC 2, los cálculos son los siguientes:

$$\text{HBI} = 0.1259/0.0698 = \mathbf{1.8037}$$

El HBI incrementa en el hidrolizado (pasa de 1.47 a 1.80). Como el HBI incrementa con la disminución de la cristalinidad, que el HBI haya aumentado es indicativo de que la cristalinidad disminuyó después del tratamiento químico.

### 4.3 Fibra textil chamarra vs. hidrolizado A



**Figura 16.** Espectro de infrarrojo de la fibra textil chamarra (azul) comparado con su hidrolizado (rojo).

La figura 16 muestra los espectros de infrarrojo de la fibra textil en comparación con su hidrolizado en ácido acético. Se aprecia que las bandas principales en ambas muestras no cambian significativamente su posición (número de onda), no obstante, sí incrementan su intensidad en el hidrolizado, creando picos más agudos. Por tratarse del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , el grupo funcional que se esperaría encontrar es un éster o acetilo, los cuales poseen un carbonilo,  $\text{C}=\text{O}$ . Sin embargo, esta banda apenas es perceptible en el espectro ( $1716\text{ cm}^{-1}$ ), lo que significaría que hubo una baja funcionalización superficial y que la hidrólisis ácida fue la principal reacción llevada a cabo durante el tratamiento químico. La banda correspondiente al  $\text{S}=\text{O}$  tampoco logra apreciarse en el hidrolizado, por lo que se deduce que la incorporación del semi éster de sulfato fue imperceptible o que tampoco tuvo lugar con el empleo del catalizador  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En el espectro del hidrolizado puede apreciarse la aparición de otras bandas por debajo del máximo ( $1029\text{ cm}^{-1}$ ), lo que es señal de que hubo cambios en la estructura celulósica.

De la misma forma que en la sección anterior, para analizar los cambios en la cristalinidad de la materia prima y productos, se hará uso del LOI, TCI y HBI. Por esta razón, de aquí en adelante se omiten los cálculos efectuados y sólo se reportan los resultados. En la tabla 10, se comparan los índices obtenidos para la materia prima (fibras textiles de chamarra) y su hidrolizado con  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

*Tabla 10. Bandas seleccionadas para el cálculo del LOI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (chamarra)</b>	<b>Hidrolizado A</b>
<b>Banda cristalina</b>	1431.2 cm <sup>-1</sup>	1428.8 cm <sup>-1</sup>
	0.0267 (abs)	0.0610 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	896.6 cm <sup>-1</sup>	899.1 cm <sup>-1</sup>
	0.0474 (abs)	0.0944 (abs)
<b>LOI</b>	0.5629	0.6461

Puede verse, que el LOI aumenta después de la hidrólisis (de 0.56 a 0.64), lo que significa que la cristalinidad también aumentó.

— En la tabla 11 se resumen los parámetros para el cálculo del TCI:

*Tabla 11. Bandas seleccionadas para el cálculo del TCI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (chamarra)</b>	<b>Hidrolizado A</b>
<b>Banda cristalina</b>	1363.5 cm <sup>-1</sup>	1363.5 cm <sup>-1</sup>
	0.0315 (abs)	0.0710 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	2901.8 cm <sup>-1</sup>	2899.4 cm <sup>-1</sup>
	0.0204 (abs)	0.0516
<b>TCI</b>	1.5415	1.3757 (abs)

Puede verse que el valor de TCI disminuye en el hidrolizado (de 1.54 a 1.37). Esto indica que la cristalinidad disminuye después del tratamiento ácido.

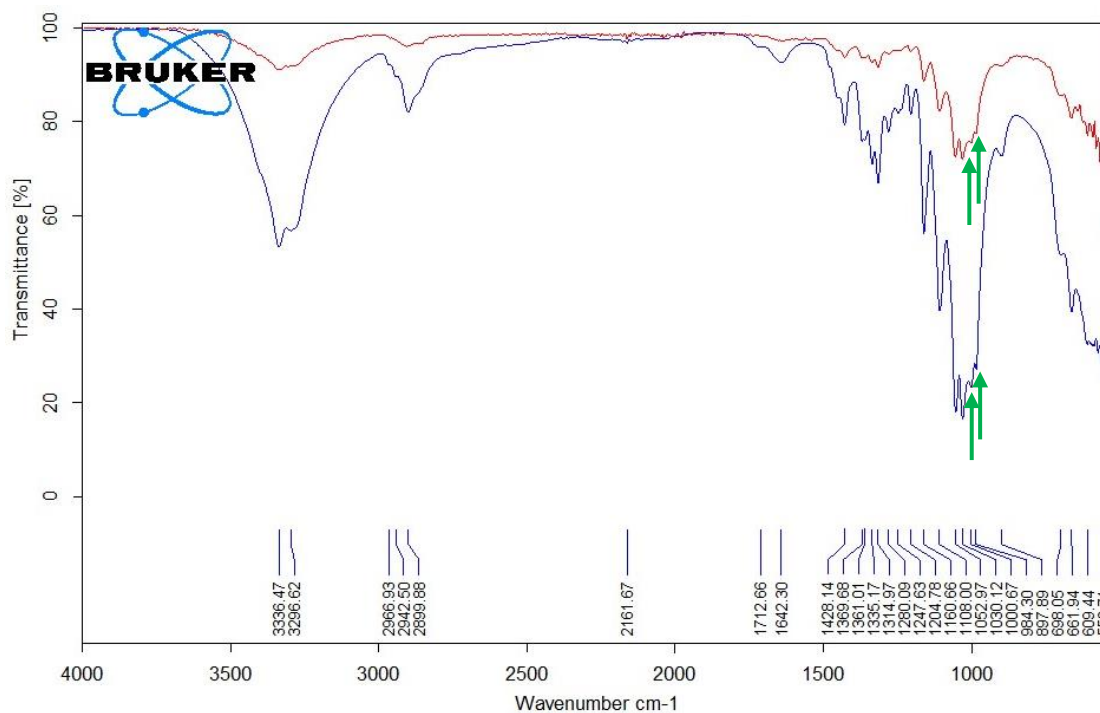
— En la tabla 12 se resumen los parámetros para el cálculo del HBI:

*Tabla 12. Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI de fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (chamarra)</b>	<b>Hidrolizado A</b>
<b>Banda cristalina</b>	3337.2 cm <sup>-1</sup>	3337.2 cm <sup>-1</sup>
	0.0439 (abs)	0.1400 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	1336.9 cm <sup>-1</sup>	1336.9 cm <sup>-1</sup>
	0.0337 (abs)	0.0856 (abs)
<b>TCI</b>	1.3017	1.6344

El HBI incrementa en el hidrolizado (pasa de 1.30 a 1.63), lo que indica que la cristalinidad disminuyó después del tratamiento químico.

#### 4.4 Fibra textil playera vs. hidrolizado B



*Figura 17. Espectro de infrarrojo de la fibra textil playera (rojo) comparado con su hidrolizado (azul).*

La figura 17 muestra los espectros de infrarrojo de la fibra textil (playera) en comparación con su hidrolizado en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Las bandas del hidrolizado no cambian significativamente su posición (número de onda), pero sí incrementan su intensidad y se vuelven más agudas. A diferencia del hidrolizado A, en el hidrolizado B la banda del  $\text{C}=\text{O}$  ( $1712 \text{ cm}^{-1}$ ) es ligeramente más notoria, lo que sugiere que hubo funcionalización. No obstante, este hecho sigue siendo indicativo de una baja funcionalización superficial, demostrando que la principal reacción efectuada durante el tratamiento químico es la hidrólisis ácida del enlace  $\beta$ -glucosídico. La banda correspondiente al  $\text{S}=\text{O}$  tampoco se aprecia debido a que la incorporación superficial de grupos semi éster de sulfato es muy baja o nula.

Al comparar ambos espectros, puede apreciarse que las bandas alrededor de  $1029 \text{ cm}^{-1}$ , que aparecen después de la hidrólisis (y que se creían indicio de cambio estructural en el hidrolizado A), realmente no son diferentes a las de la materia prima, sino que sólo presentan mayor intensidad (flechas verdes). Estas bandas que presentan los textiles (y no el algodón plisado ni la celulosa grado reactivo Sigmacell), deben ser por los tratamientos que la industria textil da a las fibras de algodón.

— En la tabla 13 se comparan los índices LOI obtenidos para la materia prima (fibras textiles de playera) y los productos (cristales de celulosa).

*Tabla 13. Bandas seleccionadas para el cálculo del LOI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (playera)</b>	<b>Hidrolizado B</b>
<b>Banda cristalina</b>	1428.8 cm <sup>-1</sup>	1428.8 cm <sup>-1</sup>
	0.0280 (abs)	0.1008 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	899.1 cm <sup>-1</sup>	899.1 cm <sup>-1</sup>
	0.0371 (abs)	0.1392 (abs)
<b>LOI</b>	0.7545	0.7246

Puede verse, que el LOI disminuye después de la hidrólisis (de 0.75 a 0.72), lo que indica que en este caso hubo pérdida de cristalinidad después del tratamiento químico de las fibras.

— En la tabla 14 se resumen los parámetros para el cálculo del TCI:

*Tabla 14. Bandas seleccionadas para el cálculo del TCI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (playera)</b>	<b>Hidrolizado B</b>
<b>Banda cristalina</b>	1363.5 cm <sup>-1</sup>	1363.5 cm <sup>-1</sup>
	0.0285 (abs)	0.1192 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	2906.7 cm <sup>-1</sup>	2901.8 cm <sup>-1</sup>
	0.0175 (abs)	0.0861 (abs)
<b>TCI</b>	1.6217	1.3837

Puede verse que el valor de TCI disminuye en el hidrolizado (pasa de 1.62 a 1.38). Esto es indicativo de que la cristalinidad decrece después del tratamiento químico.

— En la tabla 15 se resumen los parámetros para el cálculo del HBI:

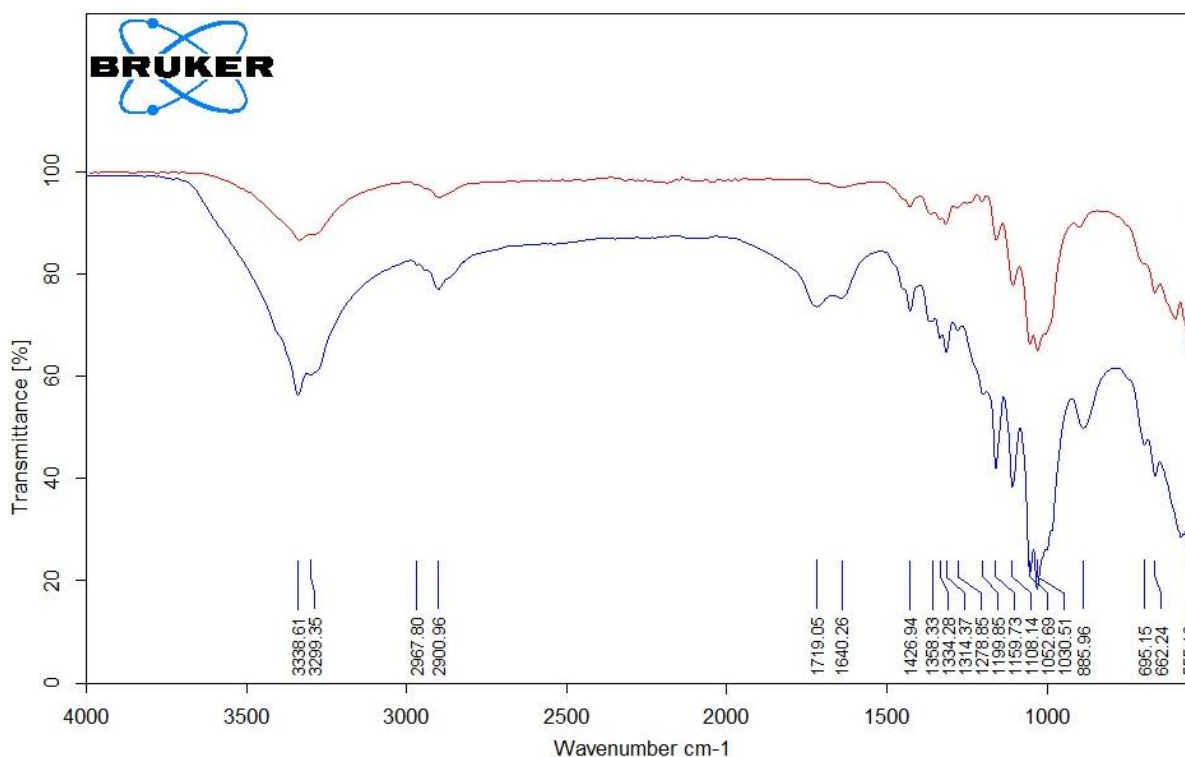
*Tabla 15. Bandas seleccionadas para el cálculo del HBI de fibras textiles (playera) y su hidrolizado.*

	<b>Fibra textil (playera)</b>	<b>Hidrolizado B</b>
<b>Banda cristalina</b>	3337.2 cm <sup>-1</sup>	3337.2 cm <sup>-1</sup>
	0.0404 (abs)	0.2743 (abs)
<b>Banda amorfa</b>	1336.9 cm <sup>-1</sup>	1336.9 cm <sup>-1</sup>
	0.03329 (abs)	0.1483 (abs)

<b>HBI</b>	1.2141	1.8499
------------	--------	--------

El HBI incrementa en el hidrolizado (va de 1.21 a 1.84). Esto indica que disminuye la cristalinidad.

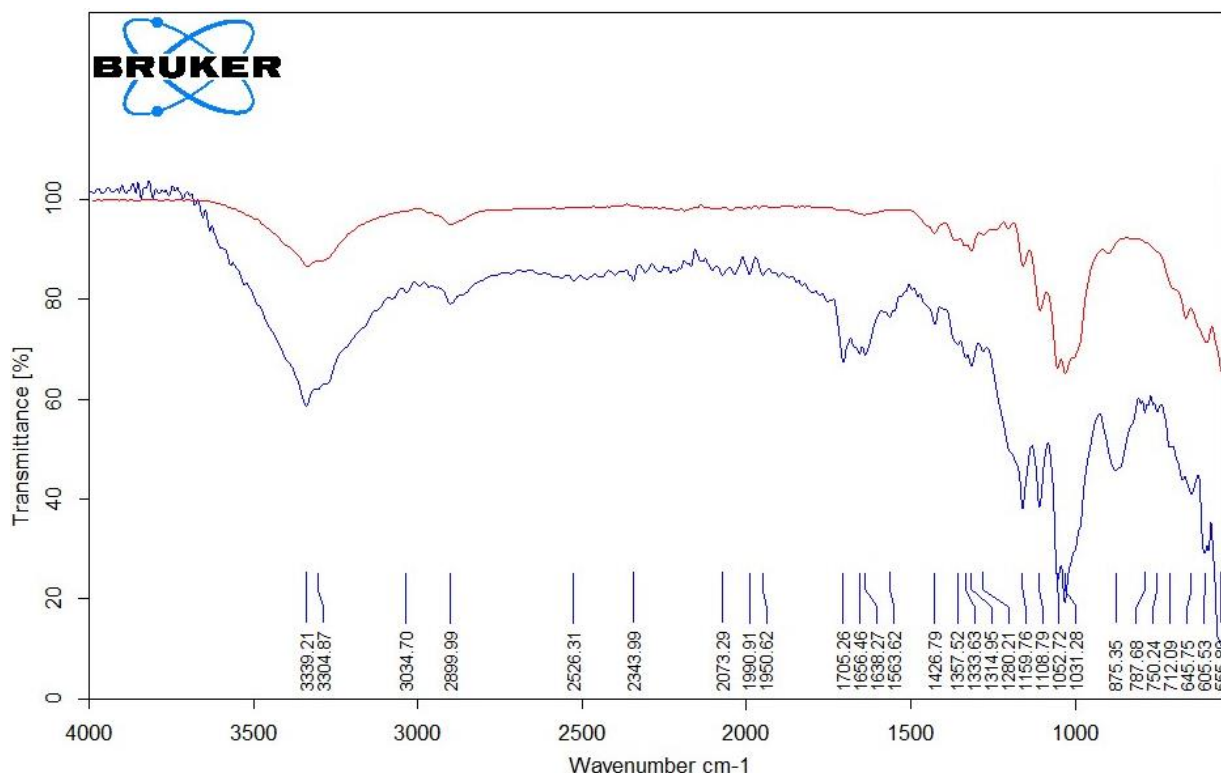
#### 4.5 NCC modificados con ácido cítrico



**Figura 18.** Espectros de infrarrojo del algodón plisado (rojo) y de los cristales NCC 2 funcionalizados con ácido cítrico (azul).

La figura 18 compara los espectros del algodón plisado (materia prima del hidrolizado NCC 2 y, por tanto, materia prima del producto funcionalizado) y del producto obtenido después del tratamiento con ácido cítrico. Puede apreciarse en el espectro de la celulosa funcionalizada la aparición de una banda a  $1719\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del estiramiento del grupo C=O (carbonilo), lo que indica que hubo esterificación de algunos grupos superficiales -OH presentes en la celulosa con el tratamiento de ácido cítrico (lo que dota a la celulosa modificada de propiedades hidrofóbicas al incorporar ramificaciones alifáticas hidrófobas) (Pereira, et al., 2022). La posición de las bandas características de la celulosa no cambia después del tratamiento químico, pero sí aumentan de intensidad, lo que indica que el tipo de celda cristalina no se ve modificado (permaneciendo como celulosa tipo  $I_{\beta}$ ).

#### 4.6 NCC modificados con urea-NaOH



*Figura 19. Espectro de infrarrojo del algodón plisado (rojo) y de los cristales NCC 2 funcionalizados con NaOH/Urea (azul).*

La figura 19 compara los espectros del algodón plisado (materia prima del hidrolizado NCC 2 y, por tanto, materia prima del producto funcionalizado) y del producto obtenido después del tratamiento con NaOH/Urea. Las bandas de la celulosa no cambian su posición después del tratamiento químico, lo que indica que no hubo cambio de estructura cristalina, pero incrementan en intensidad. La absorción que aparece en  $1705\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  del carbonilo presente en la urea, no obstante, como su intensidad no es muy fuerte, se deduce que la esterificación de los grupos  $-\text{OH}$  superficiales de la celulosa fue baja. Las bandas presentes en  $1656$  y  $1638\text{ cm}^{-1}$  deben corresponder a las vibraciones de los enlaces  $\text{N}-\text{H}$  y  $\text{C}-\text{N}$ .

Puede apreciarse que la banda característica de la estructura amorfa (alrededor de  $875\text{ cm}^{-1}$ ) incrementa en intensidad y se vuelve más ancha, lo que indica que hay pérdida de cristalinidad después del tratamiento de funcionalización.

#### 4.7 Análisis de los resultados de los índices de cristalinidad LOI, TCI y HBI calculados mediante FTIR de las materias primas y los hidrolizados

En la tabla 16, se resumen los resultados de los cálculos realizados para obtener los índices LOI, TCI y HBI de las fibras de algodón (plisado y textiles) empleadas como materia prima y de los hidrolizados con  $H_2SO_4$  y  $CH_3COOH$ .

*Tabla 16. Índices LOI, TCI y HBI calculados mediante espectroscopía FTIR.*

Índice	Algodón Plisado	NCC 2 ( $H_2SO_4$ )	Textil Chamarra	Hidrolizado A ( $CH_3COOH$ )	Textil Playera	Hidrolizado B ( $CH_3COOH$ )
LOI	0.61	0.76	0.56	0.64	0.75	0.72
TCI	1.66	1.51	1.54	1.37	1.62	1.38
HBI	1.37	1.55	1.16	1.36	0.93	1.57

Con estos índices pueden apreciarse ciertas tendencias y hacerse conjeturas, ya que estos resultados son indicativos de si los tratamientos químicos incrementan o no la cristalinidad en la celulosa. Después de analizar los datos, pueden hacerse las siguientes observaciones generales:

I. El LOI aumenta al comparar las materias primas y sus hidrolizados (excepto en el hidrolizado B, donde disminuye). Si el LOI incrementa, significa que la cristalinidad aumenta también. Por tanto, en NCC 2 y el hidrolizado A, la cristalinidad aumenta y en el hidrolizado B, disminuye.

II. El TCI disminuye en todos los casos al comparar las materias primas y sus respectivos hidrolizados. Esto es indicativo de que la cristalinidad disminuye en los hidrolizados. Esto puede deberse a que como el TCI proporciona el grado de cristalinidad de la celulosa en la fibra (en general) y como en la hidrólisis se degradan en parte las zonas cristalinas de tales fibras, el TCI calculado en los hidrolizados se menor.

III. El HBI aumenta en todos los casos (comparando las materias primas y sus respectivos hidrolizados). El HBI evalúa la variación de los enlaces por puente de hidrógeno de los grupos hidroxilos en la celulosa y está reportado que el HBI incrementa si la cristalinidad disminuye. Por tanto, este índice indica pérdida de cristalinidad en los todos los hidrolizados, lo que puede deberse a la ruptura de interacciones por puente de hidrógeno en las fibras durante la hidrólisis, lo que disminuye el valor de este parámetro.

IV. Los valores de TCI y HBI concuerdan en que la cristalinidad disminuye en los hidrolizados comparados con sus materias primas (ya que, en todos los resultados, el valor de TCI disminuye en los hidrolizados y el valor de HBI aumenta en ellos).

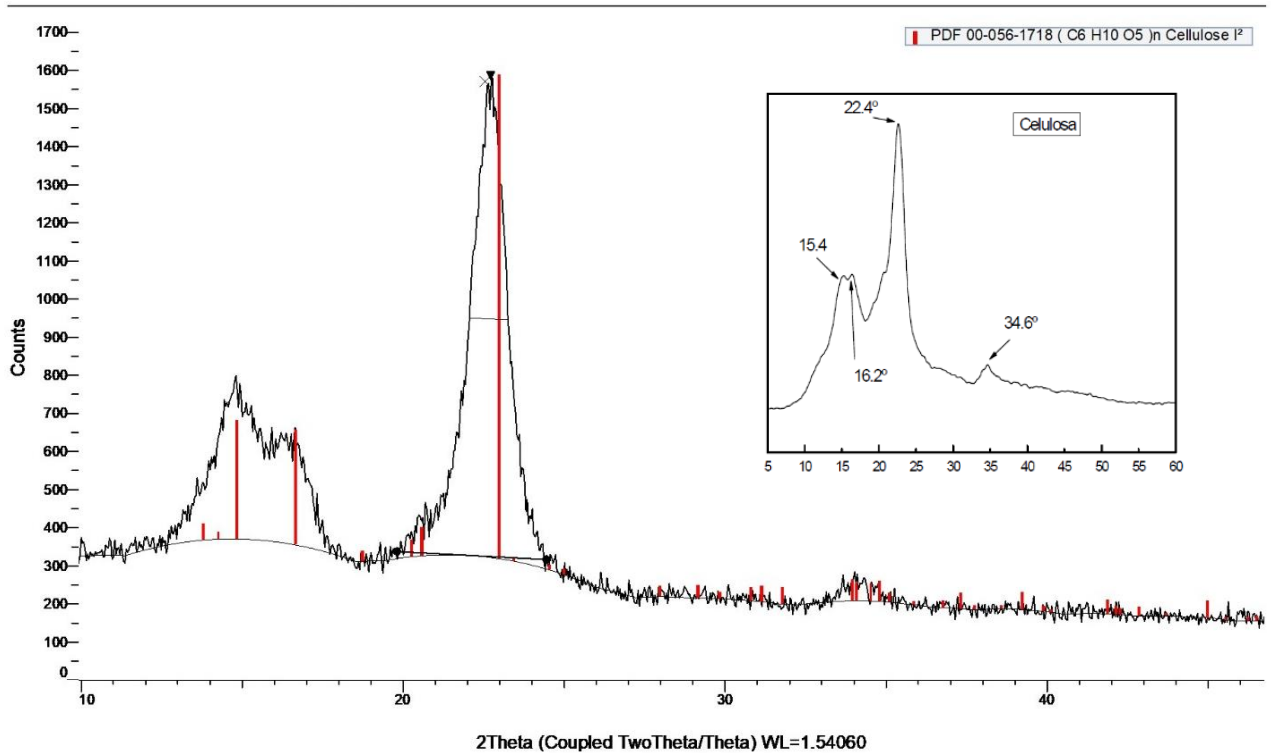
En general, en todos los espectros de los hidrolizados puede observarse que hay un incremento de intensidad en las bandas (incremento de absorción), lo que posiblemente se deba al incremento del área superficial de los NCC después de tratamiento químico de las fibras, lo que origina que haya una mayor cantidad de grupos funcionales expuestos que absorben mayor intensidad de radiación infrarroja.

Como puede notarse, estos valores se contradicen entre sí y tampoco tienen una tendencia análoga a los resultados del porcentaje cristalino obtenidos mediante DRX. Estos hechos se discutirán en la sección 4.2.6 (resultados DRX).

## Difracción de Rayos X (DRX)

Los índices de cristalinidad se determinaron usando la ecuación de Segal. Los difractogramas se obtuvieron usando una fuente de cobre  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) a una tensión de aceleración de 40 kV y una corriente de 40 mA. El barrido de difracción fue en el rango de 5 a 60° con una velocidad de barrido de 4° por minuto.

### 5.1 Algodón plisado



**Figura 20.** Patrón de difracción de rayos X del algodón plisado. Este patrón se utiliza como referencia debido a la pureza del algodón plisado en celulosa. El recuadro pequeño muestra el patrón DRX de celulosa aislada a partir de residuos agroindustriales de banano (Bolio, et al., 2011), el cual se emplea como referencia.

La figura 20 muestra el difractograma del algodón plisado. En él pueden apreciarse cuatro picos de difracción característicos de la celulosa. El pico  $2\theta$  alrededor de  $14.8^\circ$  corresponde al plano  $(10^{-1})$  y el pico alrededor  $16.3^\circ$  pertenece al plano  $(101)$ ; en este caso, ambos picos de difracción se encuentran solapados. El pico máximo alrededor de  $22.7^\circ$  corresponde al plano  $(002)$ . Por último, se aprecia un pico pequeño alrededor de  $34.0^\circ$ , que se asigna al plano  $(040)$ . El máximo del plano  $(002)$  presenta un pequeño “hombro” alrededor de  $20.6^\circ$ , que es asignado a los planos  $(012)$  y  $(101)$ .

El patrón de DRX fue identificado usando la base de datos del ICDD, en la cual se encontró un patrón característico de celulosa I $\beta$ , cuya celda cristalina es monoclinica (PDF 00-056-1718), cuyos parámetros y dimensiones se muestran en la figura 21.

<b>Formula</b> ( C6 H10 O5 )n			
<b>Name</b> Cellulose I $\beta$			
<b>Name (mineral)</b>			
<b>Name (common)</b>			
<b>Lattice:</b> Monoclinic		<b>Mol. weight =</b> 162.14	
<b>S.G.:</b> P21 (4)		<b>Volume [CD] =</b> 658.36	
		<b>Dx =</b> 1.635	
		<b>Dm =</b>	
		<b>l/lcor =</b> 8.270	
<b>a =</b> 7.78400	<b>gamma =</b> 96.500 <b>Z =</b> 4		
<b>b =</b> 8.20100			
<b>c =</b> 10.38000			
<b>a/b =</b> 0.94915			
<b>c/b =</b> 1.26570			

*Figura 21. Características de la celda cristalina de la celulosa.*

El patrón obtenido experimentalmente es muy similar a los reportados en la literatura para muestras de celulosa, (recuadro pequeño de la figura 21) (Bolio, et al., 2011). Esto es un indicador de la pureza en celulosa del algodón plisado (gracias a los tratamientos químicos que la industria farmacéutica emplea en él) y, por tanto, de que su patrón de DRX pueda ser usado como referencia.

Los parámetros obtenidos experimentalmente para el difractograma del algodón plisado se resumen en la tabla 17:

*Tabla 17. Parámetros del difractograma del algodón plisado.*

Descripción	2 $\theta$	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	14.816	798	(10 $^{-1}$ )	1.199
	16.367	644	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.774	1590	(002)	
	34.024	283	(040)	

Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.930	286	
Pico junto al máximo	20.697	465	(012) y (102)

Empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son:

$$\% Cr = [(I_{22} - I_{18}) / I_{22}] * (100) = [1 - (I_{18}/I_{22})] * (100)$$

$$\% Cr = [(1590 - 286) / 1590] * (100) = \mathbf{82.01 \%}$$

Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, es:

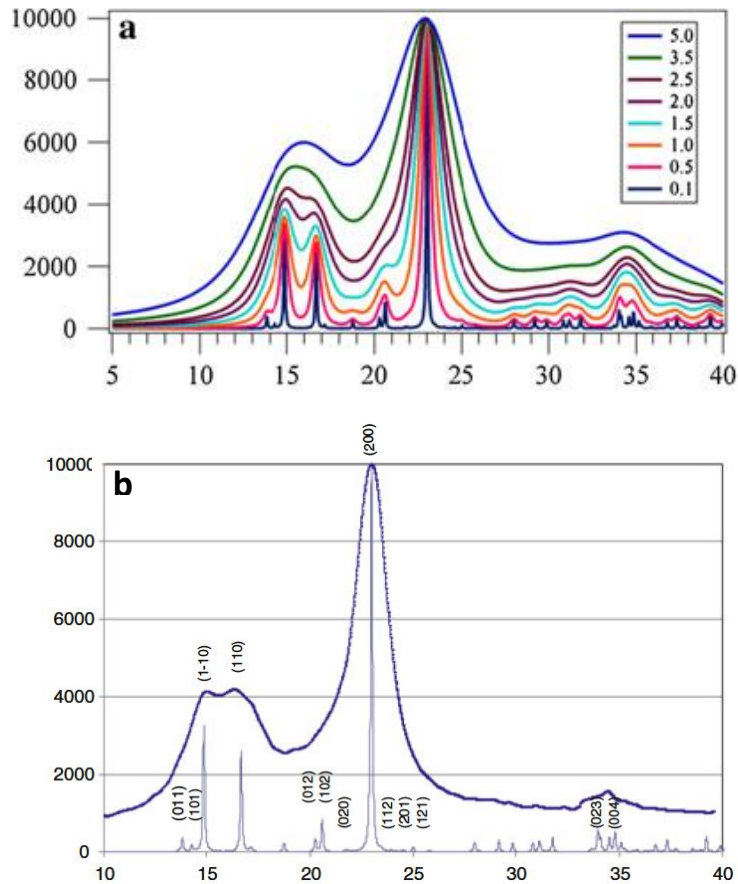
$$L = [(k)(\lambda)] / [(\beta)(\cos\theta)]$$

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02092)(\cos 11.387)] = \mathbf{75.17 \text{ \AA}}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX ( $L = 75.1 \text{ \AA}$ ).

La interpretación de los patrones de difracción de la celulosa sigue siendo tema de investigación. La complejidad radica en que los picos de difracción se encuentran solapados y en otros casos totalmente sobrepuestos unos sobre otros; este es el caso del pico de difracción para la parte amorfa de la celulosa, el cual en los difractogramas experimentales no puede apreciarse debido a que su máximo de difracción se encuentra eclipsado no sólo por el pico máximo cristalino  $2\theta = 22.7^\circ \pm$ , sino también por el pico de difracción alrededor de  $16.3^\circ \pm$  (ver figura 20). Otro inconveniente es que, en la gran mayoría de artículos de investigación, existe la convención de que este máximo amorfo se encuentra en  $2\theta = 18 \sim 19^\circ$ , y que, para medir su intensidad debe considerarse que su pico máximo se encuentra justamente en el mínimo registrado entre los picos de los planos (101) y (002).

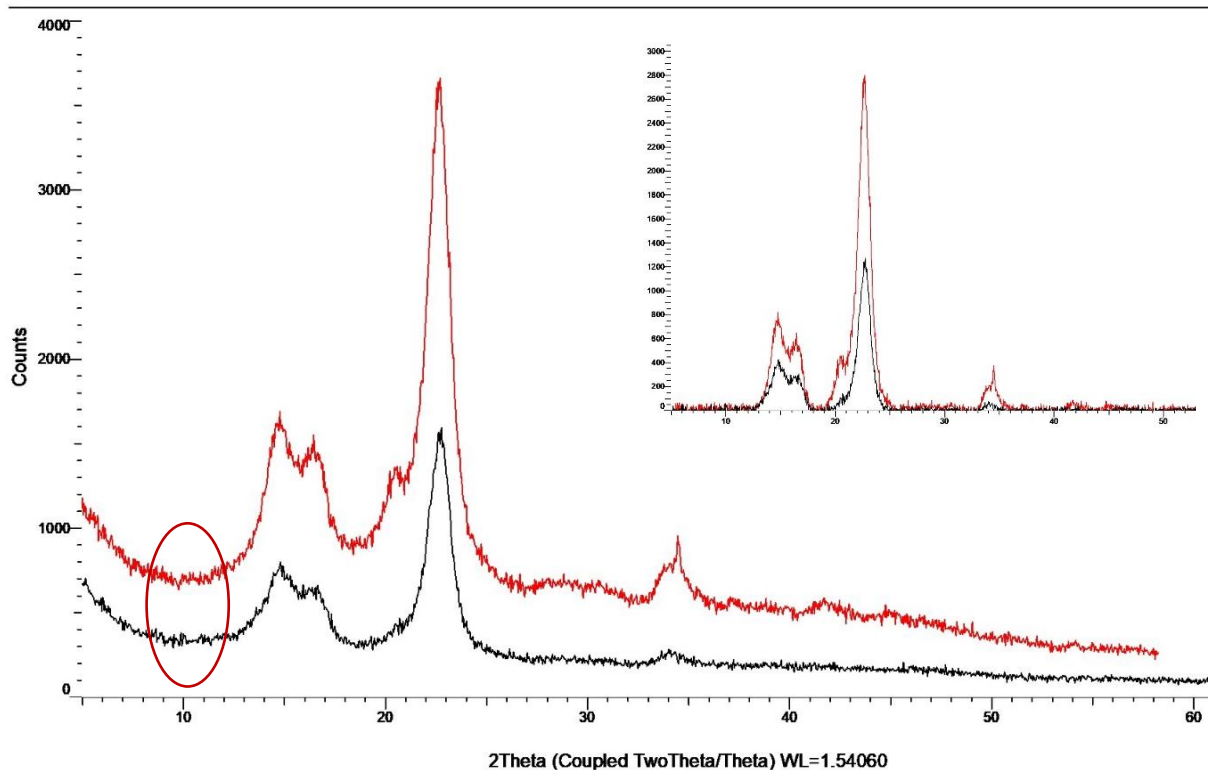
No obstante, en artículos más especializados, que emplean modelos matemáticos basados en el ancho del pico máximo (FWHM), el pico amorfo de difracción se calcula alrededor de  $2\theta = 21.5^\circ$  (French y Cintrón, 2013), (Chiriac, et al., 2014). La figura 22, muestra dos patrones DRX de celulosa en los que pueden observarse los picos de difracción modelados en base al ancho del pico máximo (FWHM = 0.1). Gracias a estos difractogramas teóricos, puede constatar que existen errores sistemáticos en las mediciones del índice de cristalinidad y, por tanto, en la interpretación de resultados.



**Figura 22.** Patrones de difracción de celulosa calculados teóricamente. Ambos están basados en el parámetro  $FWHM = 0.1$ . (French y Cintrón, 2013), (Chiriac, et al., 2014).

Los difractogramas de la figura 22 son muy útiles para la interpretación de resultados experimentales, pues los picos modelados en base a  $FWHM$  coinciden con el patrón de la ICDD (PDF 00-056-1718) y ayudan a una mejor comprensión de la relación entre los picos amorfo y cristalino. En la figura a, se visualizan distintos difractogramas calculados en base a  $FWHM = 0.1 \sim 5.0$ ; puede apreciarse cómo los picos de difracción se vuelven más agudos y definidos entre menor es  $FWHM$ . En la figura b, pueden apreciarse los distintos planos cristalográficos presentes en la estructura monoclinica de la celulosa.

## 5.2 Algodón plisado y NCC 2



**Figura 23.** Comparación de los patrones experimentales de difracción de rayos X del algodón plisado (negro) y el hidrolizado del algodón (NCC 2) (rojo).

La figura 23 muestra el difractograma del hidrolizado de algodón plisado con  $H_2SO_4$  (NCC 2, ya que presentó un menor tamaño de cristales al observarse en el microscopio óptico; figura 10), comparado con el algodón plisado. Pueden apreciarse cambios significativos, tanto en el número de cuentas registradas, así como en el ancho de los picos máximos del plano 002. Estos cambios visuales, a priori, nos indican que ha habido cambios en la cristalinidad. En la tabla 18, se dan los parámetros obtenidos experimentalmente para el hidrolizado:

**Tabla 18.** Parámetros del difractograma del hidrolizado NCC 2.

Descripción	2θ	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	14.770	1682	(10 <sup>-1</sup> )	1.265
	16.453	1549	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.679	3657	(002)	
	34.481	947	(040)	

Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.406	845	
Pico junto al máximo	20.560	1363	(012) y (102)

— Empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

$$\% \text{ Cr} = [(3657 - 845) / 3657] * (100) = \mathbf{76.89 \%}$$

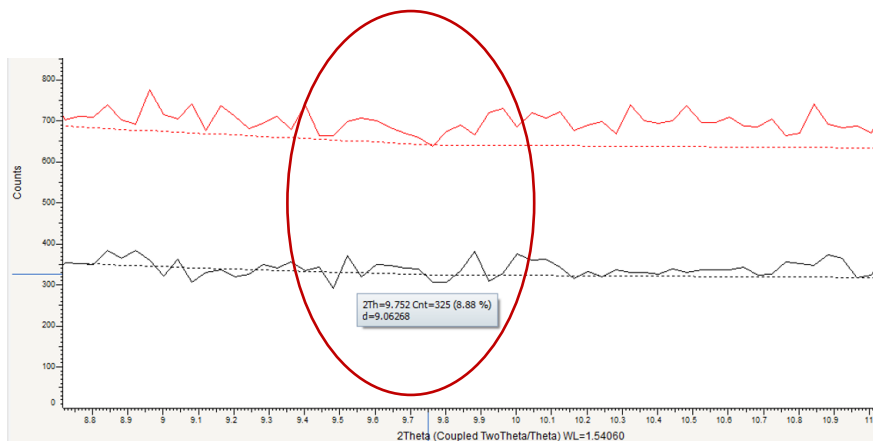
Este valor de porcentaje cristalino es inferior al de la materia prima de 82.01 %.

— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstroms (Å), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02207)(\cos 11.339)] = \mathbf{71.25 \text{ \AA}}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX ( $L = 71.2 \text{ \AA}$ ).

Al comparar los % Cr de la materia prima y el hidrolizado, puede apreciarse lo que se discutía previamente, que existen errores sistemáticos en las mediciones. Para el algodón plisado el %Cr = 82.01, mientras que para el hidrolizado NCC 2 el %Cr = 76.89. Estos valores están en contradicción a lo que puede apreciarse visualmente en el difractograma (con y sin la corrección de fondo —background—). Para el hidrolizado no sólo disminuye el ancho del pico máximo e incrementa el número de cuentas registradas en los picos principales, sino que picos que apenas se notan en el algodón plisado, son más agudos en el hidrolizado, lo que indica que hubo pérdida de material amorfo (ya que entre más cristalino es un material, los picos menos intensos de otros planos se notan más).



**Figura 24.** Ampliación de la zona paralela escogida para realizar el ajuste de patrones de difracción.

Los óvalos carmesíes en las figuras 23 y 24 señalan una región importante para la corrección de los cálculos de cristalinidad (línea negra inferior: algodón plisado; línea roja superior: hidrolizado). Debe hacerse un ajuste de la línea base de los patrones de difracción para que sus máximos y mínimos estén a la misma escala. Para el algodón plisado e hidrolizado la zona  $2\theta$  alrededor de  $9.7^\circ$  se elige por ser una región donde los difractogramas son casi paralelos (como puede apreciarse en la figura 24). El ajuste consiste en encontrar la diferencia en el número de cuentas entre los dos difractogramas. Los valores del algodón plisado permanecen intactos, ya que es el hidrolizado el que debe ajustarse a la altura de la materia prima (esto aplica también para los difractogramas de los textiles y sus hidrolizados). En la tabla 19 se comparan estos valores:

**Tabla 19.** Parámetros de difracción considerados para el ajuste de difractogramas.

	<b>Algodón plisado</b>	<b>NCC 2</b>
<b>2θ</b>	9.777	9.758
<b>Cnt</b>	322	635
<b>D</b>	9.03920	9.05687

La diferencia de cuentas registradas entre ambos difractogramas es:

$$\# \text{ de cuentas} = 635 - 322 = 313$$

A todos los parámetros registrados de NCC 2 se le deben restar  $313 \pm$  cuentas. Para determinar el porcentaje cristalino, a los valores de los picos máximo y mínimo se les restó esta cantidad (tabla 20).

**Tabla 20.** Valores ajustados del patrón NCC 2 para el cálculo del % cristalino.

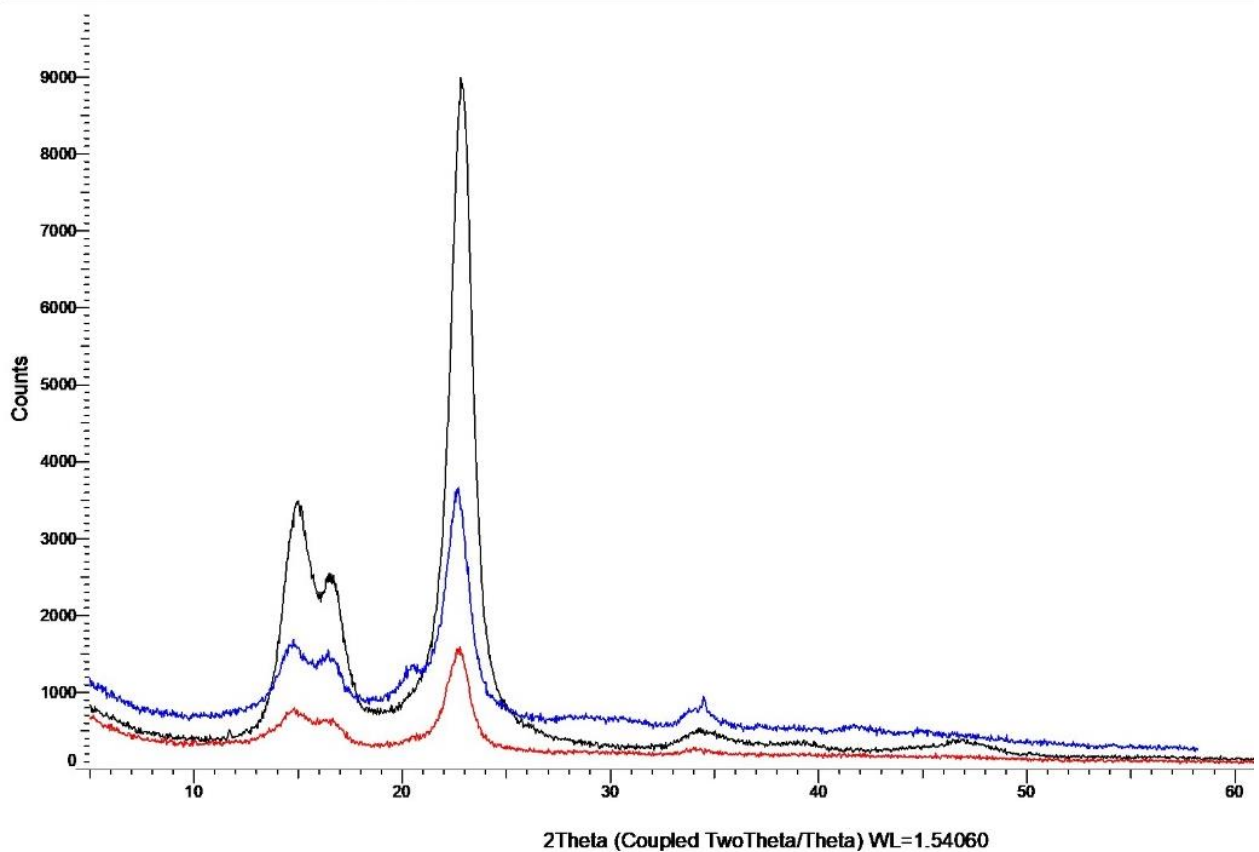
<b>2θ</b>	<b>Cnt</b>	<b>Nuevo valor</b>
22.679	3657	3344
18.406	845	532

— Con estos valores corregidos y empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

$$\% \text{ Cr} = [(3344 - 532) / 3244] * (100) = \mathbf{84.09 \%}$$

Este valor de porcentaje cristalino es superior al de la materia prima de 82.01 %. Este valor corresponde a lo observado visualmente en los patrones de difracción: el porcentaje de cristalinidad aumenta después del tratamiento ácido (degradando la fracción amorfa) en comparación con la materia prima, cuyo % Cr = 82.01 %.

### 5.3 Algodón plisado vs. NCC 2 vs. NCC 2 cristalizado



*Figura 25. Comparación de los patrones de difracción de rayos X del algodón plisado (rojo), el hidrolizado del algodón (NCC 2) (azul) y el cristalizado NCC 2 (negro).*

La figura 25 muestra el difractograma de la materia prima (algodón plisado), el difractograma del hidrolizado NCC 2 y el difractograma de NCC 2 cristalizado (el cual formó una “película” después de depositar el hidrolizado NCC 2 centrifugado sobre una caja Petri de vidrio, la cual se colocó en un desecador). Dicho NCC 2 centrifugado fue extendido sobre una caja Petri de

forma homogénea formando una capa delgada, que al secar formó una especie de película cristalizada, la cual no era flexible, sino rígida y quebradiza (dicha película cristalizada se fragmento en su manipulación, quedando pedazos pequeños de la película con tamaños y formas similares a “hojuelas”). En el difractograma puede apreciarse visualmente el incremento notable de la cristalinidad en estas hojuelas de celulosa (cuyo pico de difracción se agudiza e incrementa notablemente en intensidad). En la tabla 21, se detallan los parámetros obtenidos experimentalmente para las hojuelas cristalizadas:

**Tabla 21.** Valores ajustados del patrón NCC 2 cristalizado para el cálculo del % cristalino.

Descripción	2θ	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	15.011	3478	(10 <sup>-1</sup> )	1.198
	16.690	2515	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.816	9005	(002)	
	34.303	535	(040)	
Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.899	704	-	
Pico junto al máximo	Imperceptible -	-	-	

En la tabla 22, se tabulan los parámetros registrados después de la corrección de la línea de fondo en el rango seleccionado para NCC 2 cristalizado. Una vez hecha la corrección, se compara el % cristalino de las 3 muestras.

**Tabla 22.** Valores ajustados del patrón NCC 2 cristalizado para el cálculo del % cristalino.

	Algodón plisado	Hidrolizado cristalizado (hojuelas)
<b>2θ</b>	9.777	9.765
<b>Cnt</b>	322	392
<b>d</b>	9.03920	9.05021

La diferencia de cuentas registras entre ambos difractogramas es:

$$\# \text{ de cuentas} = 392 - 322 = 70$$

Este valor debe restarse al máximo y mínimo de difracción, 9005 y 704, respectivamente. Así, con los valores corregidos y empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

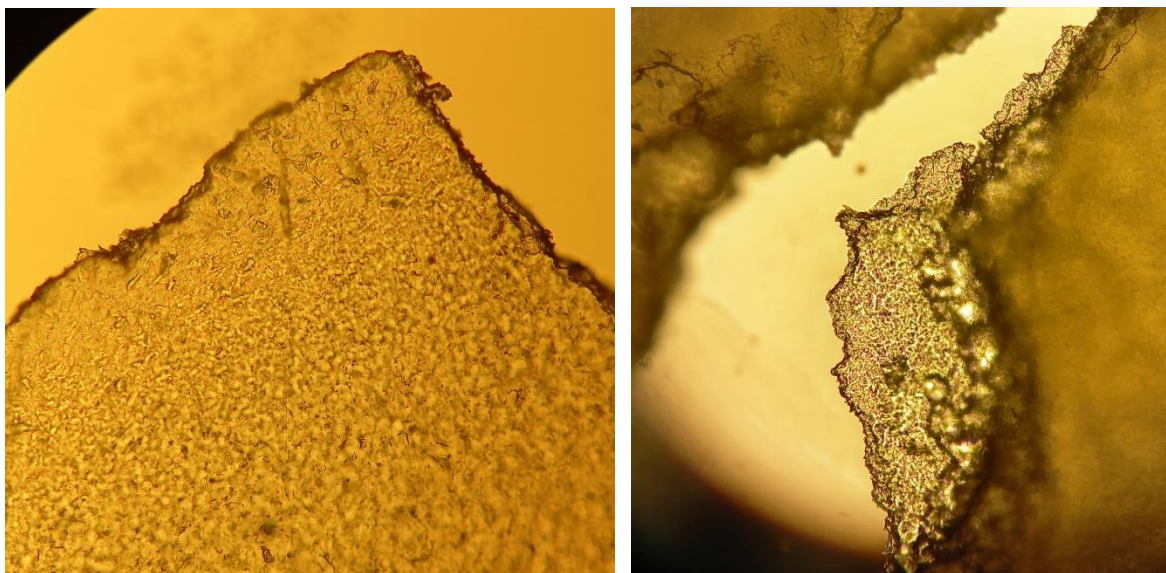
$$\% \text{ Cr} = [(8935 - 634) / 8935] * (100) = \mathbf{92.90 \%}$$

El porcentaje cristalino de la muestra aumenta considerablemente en comparación con la materia prima y el hidrolizado en suspensión, lo que probablemente se deba a que al formarse la película y cristalizar (hojuelas cristalizadas), los cristales de celulosa se posicionen de forma paralela a la superficie de la película, orientándose y alineándose en la misma dirección del eje longitudinal de la película (Heinze, T., 2015). Esto probablemente se deba a los equilibrios electrostáticos generados por las cargas iónicas superficiales del semi éster de sulfato presentes en los cristales de celulosa. En base a las observaciones hechas, en las suspensiones los cristales se orientan de forma aleatoria, mientras que en película los cristales se orientan de forma preferentemente ordenada gracias a la repulsión existente ellos.

— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstroms (Å), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02090)(\cos 11.408)] = \mathbf{75.25 \text{ \AA}}$$

Este valor concuerda con el obtenido del software, 75.2 Å.



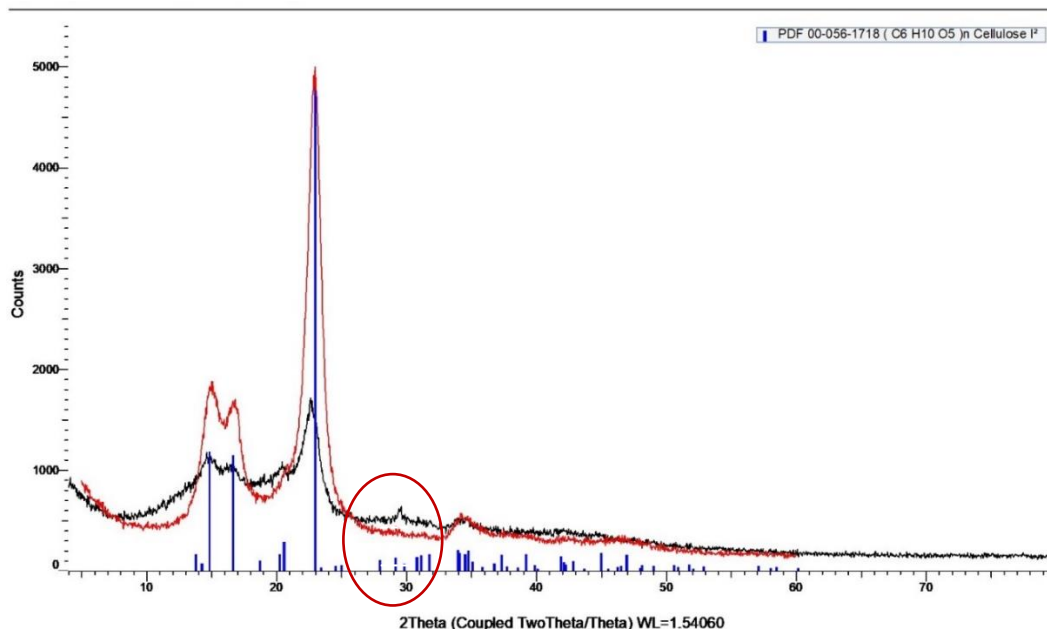
**Figura 26.** Vista de la película cristalizada bajo el microscopio óptico. (Izq.) Vista de un pedazo de película cristalizado en un borde. (Der.) Vista de una grieta en la película, donde puede apreciarse una cristalización en capas y el fenómeno de birrefringencia de la luz.

En la figura 26, se observan bajo el microscopio óptico (técnica de luz transmitida) muestras de estas hojuelas cristalizadas de celulosa. En la imagen izquierda se observa una esquina de una de estas hojuelas; puede apreciarse cómo se formaron bordes bien definidos en los límites de quiebre de la película, similar al rompimiento de un compuesto mineral cristalino. Gracias a la luz que atraviesa la muestra, puede apreciarse que la película cristalizada es semitransparente, y pese a su grosor, logran verse los cristales de celulosa constitutivos dentro de la película y sus orientaciones dentro de la estructura.

En la imagen derecha se visualiza una fractura sobre la superficie de una hojuela, en la cual se aprecia que la cristalización se da en capas. Gracias a la luz que atraviesa la muestra, puede apreciarse que la parte más transparente también es la parte más delgada de la película cristalizada, lo que sugiere que la cristalización originó una superposición de láminas delgadas de celulosa. En esta zona más transparente se observa la orientación de los cristales dentro de la muestra y el fenómeno de birrefringencia (la luz que atraviesa la hojuela se refracta en diferentes ángulos acorde a la orientación de los cristales, lo que genera zonas con diferentes tonalidades de color, ya que la luz blanca se descompone).

Estas observaciones son muy útiles para explicar y comprender por qué el porcentaje cristalino de esta película incrementa notablemente. Estas propiedades cristalinas y de birrefringencia pueden ser muy útiles para el desarrollo de materiales de refuerzo y materiales ópticos a base de micro y nanocelulosa.

#### 5.4 Textil (chamarra) y su hidrolizado (A)



*Figura 27. Comparación entre la materia prima (fibras de algodón de chamarra) (rojo) y el hidrolizado con ácido acético (negro).*

La figura 27 muestra el difractograma de las fibras textiles de la chamarra de algodón y el hidrolizado de estas fibras. El patrón PDF-00-056-1718 que fue empleado en las fibras del algodón plisado y sus hidrolizados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vuelve a coincidir con el patrón de difracción de las fibras textiles y sus hidrolizados. Esto comprueba que la fase cristalina de celulosa tipo Iβ se conserva durante el tratamiento químico.

No obstante, caso contrario a los hidrolizados de las fibras del algodón plisado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en la hidrólisis realizada con ácido acético, el número de cuentas disminuye, además que aparece un pico de difracción adicional. Esto es señal de que la cristalinidad no aumenta, sino disminuye con el tratamiento químico y que hubo funcionalización química superficial.

En base a los resultados obtenidos con FTIR, se sabe que estos grupos funcionales presentan el grupo funcional carbonilo C=O y que lo más probable es que esta presencia sea el pico de difracción adicional alrededor de 2θ = 29.5°. En la tabla 23, se dan los parámetros obtenidos experimentalmente para las fibras textiles de la chamarra:

**Tabla 23.** Parámetros del difractograma de las fibras textiles (chamarra).

Descripción	2θ	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	15.092 °	1875	(10 <sup>-1</sup> )	1.211
	16.802 °	1696	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.975 °	5001	(002)	
	34.256 °	562	(040)	
Mínimo de difracción (contribución amorfa)	19.089 °	676	-	
Pico junto al máximo	20.849 °	1052	(012) y (102)	

— Empleando la ecuación del método de Segal, el resultado del porcentaje cristalino es el siguiente:

$$\% Cr = [(5001 - 676) / 5001] * (100) = \mathbf{86.48 \%}$$

Este valor de porcentaje cristalino es alto gracias a los tratamientos químicos que la materia prima recibió desde la fábrica.

— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstrom (Å), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02113)(\cos 11.4875)] = \mathbf{74.45 \text{ \AA}}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX ( $L = 74.4 \text{ \AA}$ ).

En la tabla 24, se dan los parámetros obtenidos experimentalmente para el hidrolizado con ácido acético de las fibras textiles de la chamarra:

**Tabla 24.** Parámetros del difractograma del hidrolizado A.

Descripción	$2\theta$	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. ( $^{\circ}$ )
	14.606 $^{\circ}$	1173	(10 <sup>-1</sup> )	1.199
	16.419 $^{\circ}$	1058	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.606 $^{\circ}$	1714	(002)	
	34.256 $^{\circ}$	529	(040)	
Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.092 $^{\circ}$	808	-	
Pico junto al máximo	20.410 $^{\circ}$	1081	(012) y (102)	
Pico adicional	29.588 $^{\circ}$	641	Por determinar	

Antes de realizar los cálculos se debe hacer la corrección de la línea base del patrón de difracción del hidrolizado (al igual que en el hidrolizado con  $H_2SO_4$ ). El rango elegido para hacer la corrección es alrededor de  $29.9^{\circ}$  por ser la zona en la que ambos difractogramas están casi paralelos (tabla 25).

**Tabla 25.** Valores para el ajuste de la línea base de las fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado A.

	Chamarra	Hidrolizado A
<b><math>2\theta</math></b>	29.968	29.979
<b>Cnt</b>	344	470

La diferencia de cuentas registras entre ambos difractogramas es:

$$\# \text{ de cuentas} = 470 - 344 = 126$$

Este valor debe restarse al máximo y mínimo de difracción, 1714 y 808, respectivamente. Así, con los valores corregidos y empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

$$\% Cr = [(1588 - 682) / 1588] * (100) = \mathbf{57.05 \%}$$

Este valor de porcentaje cristalino es inferior al de la materia prima, lo que significa que disminuyó la cristalinidad después del tratamiento termoquímico. A diferencia de la hidrólisis con ácido sulfúrico (en la cual las regiones amorfas de la celulosa se hidrolizan rápidamente, mientras que las regiones cristalinas se retienen como CNCs con estructuras tipo varilla) (Hui, et al., 2020), en la hidrólisis con ácido acético, los grupos acetoxi ( $\text{OCOCH}_3$ ) alteran la estructura ordenada de la celulosa, volviendo amorfas partes cristalinas de las fibras, lo que además de facilitar el hinchamiento de los productos, incrementa la solubilidad de éstos en solventes orgánicos comunes (Hui, et al., 2020).

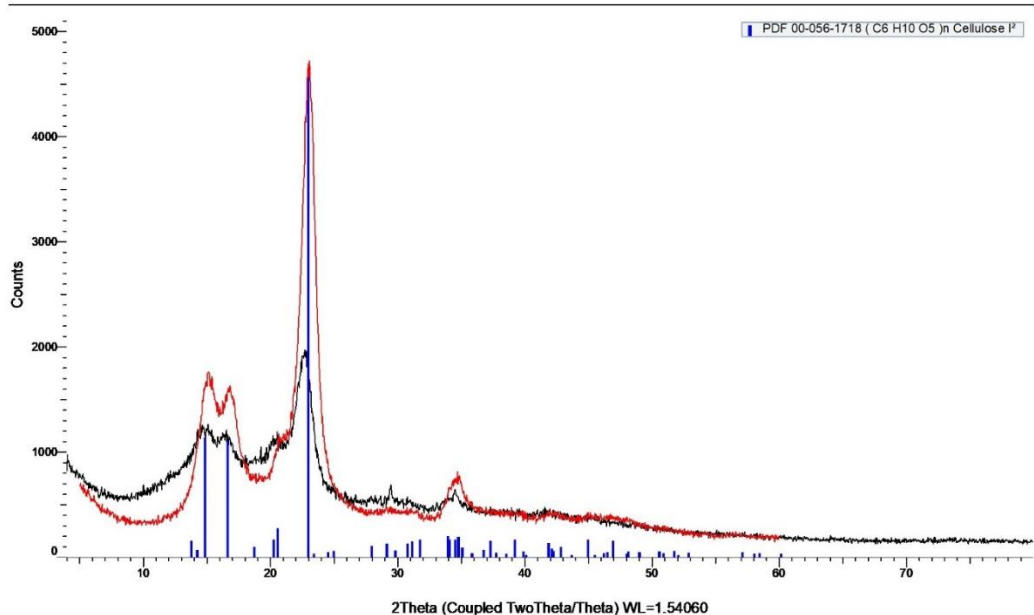
— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstroms ( $\text{\AA}$ ), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02092)(\cos 11.303)] = \mathbf{75.15 \text{\AA}}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX ( $L = 75.1 \text{\AA}$ ).

### **5.5 Textil (playera) y su hidrolizado (B)**

La figura 28 muestra el difractograma de las fibras textiles de la playera de algodón “preencogido” y el hidrolizado de estas fibras con ácido acético. El patrón PDF-00-056-1718 se ajusta nuevamente a los resultados experimentales, lo que comprueba que hubo retención de la forma cristalina monoclinica. Y al igual que con el hidrolizado de las fibras textiles de la chamarra, el número de cuentas disminuye al compararse con la materia prima. Además, alrededor de  $2\theta = 29.5$  otra vez aparece otro pico de difracción (al igual que en el patrón del hidrolizado de la chamarra).



**Figura 28.** Comparación entre la materia prima (fibras de algodón de playera) (rojo) y el hidrolizado con ácido acético (negro).

En la tabla 26, se dan los parámetros de difracción obtenidos experimentalmente para las fibras textiles de la playera:

**Tabla 26.** Parámetros del difractograma de las fibras textiles (playera).

Descripción	2θ	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	15.119	1756	(10 <sup>-1</sup> )	1.228
	16.804	1629	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	23.053	4720	(002)	
	34.710	810	(040)	
Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.884	712	-	
Pico junto al máximo	20.653	1165	(012) y (102)	

— Empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

$$\% Cr = [(4720 - 712) / 4720] * (100) = \mathbf{84.91 \%}$$

Este valor de porcentaje cristalino es alto gracias a los tratamientos que la materia prima recibió desde la fábrica.

— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstrom (Å), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02143)(\cos 11.5265)] = 73.42 \text{ \AA}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX (L = 73.4 Å).

En la tabla 27, se resumen los parámetros obtenidos experimentalmente para el hidrolizado con ácido acético de las fibras textiles de la playera:

**Tabla 27.** Parámetros del difractograma del hidrolizado B.

Descripción	2θ	Cuentas	Plano	FWHM del pico máx. (°)
	15.082 °	1266	(10 <sup>-1</sup> )	1.331
	16.531 °	1212	(101)	
Máximo de difracción (contribución cristalina)	22.815 °	1969	(002)	
	34.499 °	644	(040)	
Mínimo de difracción (contribución amorfa)	18.257 °	859	-	
Pico junto al máximo	20.550 °	1192	(012) y (102)	
Pico adicional	29.485 °	684	Por determinar	

— Previo a realizar los cálculos, debe hacerse la corrección de la línea base (en este caso, el rango de difracción utilizado fue alrededor de 2θ = 30°, por ser la zona en la que ambos difractogramas están casi paralelos). En la tabla 28 se dan los parámetros de los difractogramas en esta zona:

**Tabla 28.** Valores para el ajuste de la línea base de las fibras textiles (playera) y su hidrolizado B.

	Playera	Hidrolizado B
<b>2θ</b>	29.990	30.024
<b>Cnt</b>	425	493

La diferencia de cuentas registradas entre ambos difractogramas es:

$$\# \text{ de cuentas} = 493 - 425 = 68$$

Este valor debe restarse al máximo y mínimo de difracción, 1969 y 859, respectivamente. Así, con los valores corregidos y empleando la ecuación del método de Segal, los resultados del porcentaje cristalino son los siguientes:

$$\% \text{ Cr} = [(1901 - 791) / 1901] * (100) = \mathbf{58.39 \%}$$

Nuevamente el porcentaje cristalino disminuye después de la hidrólisis. Las posibles causas ya fueron discutidas en el análisis del hidrolizado de las fibras textiles de la chamarra con ácido acético (hidrolizado A).

— Empleando la ecuación Scherrer, los resultados para el tamaño de la celda cristalina, en Angstrom (Å), es:

$$L = [(1)(1.5418)] / [(0.02323)(\cos 11.4075)] = \mathbf{67.70 \text{ \AA}}$$

Este valor del tamaño de celda cristalina corresponde al valor obtenido por el software del DRX ( $L = 67.6 \text{ \AA}$ ).

## 5.6 Análisis de los resultados de FTIR y DRX de las materias primas y los hidrolizados (comparación de los índices de cristalinidad calculados mediante ambas técnicas)

*Tabla 29. Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras de algodón plisado y su hidrolizado.*

	DRX	FTIR		
	%Cr	LOI	TCI	HBI
<b>Algodón plisado</b>	82.01	0.61	1.66	1.47
<b>NCC 2</b>	84.09	0.76	1.51	1.80

En la tabla 29 se comparan los resultados de los índices cristalinos obtenidos mediante FTIR y el porcentaje cristalino calculado mediante DRX para el algodón plisado y su hidrolizado (NCC 2). En este caso, el porcentaje cristalino (%Cr) y el LOI coinciden en que la cristalinidad aumenta después del tratamiento hidrolítico. El aumento del LOI indica que después de la hidrólisis hay un mayor grado de ordenación lateral de las cadenas moleculares de la celobiosa (las moléculas están más alineadas).

No obstante, los índices TCI y HBI indican que hay pérdida de cristalinidad (estos valores no concuerdan con el %Cr y el LOI). Esto puede deberse a que con la hidrólisis ácida también hay degradación de partes cristalinas, lo que disminuye el valor del TCI, el cual mide la cristalinidad total de la muestra. El incremento del valor de HBI después del tratamiento

químico conlleva que hubo pérdida de cristalinidad y un aumento en las interacciones por puente de hidrógeno. Esto puede deberse a que tras la hidrólisis una mayor cantidad de grupos –OH son expuestos, generando la formación de más enlaces por puente de hidrógeno en los cristales del hidrolizado, incrementando así la intensidad de absorción en el espectro.

En la tabla 30 se comparan los resultados de los índices cristalinos obtenidos mediante FTIR y el porcentaje cristalino calculado mediante DRX para las fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado. En este caso el %Cr, el TCI y el HBI concuerdan en que la cristalinidad disminuye después del tratamiento hidrolítico con ácido acético. No obstante, el LOI incrementa, lo que puede deberse a que, pese a la pérdida de cristalinidad total (TCI), después de la hidrólisis el ordenamiento lateral de las cadenas de celobiosa aumenta.

*Tabla 30. Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras textiles (chamarra) y su hidrolizado.*

	DRX	FTIR		
	%Cr	LOI	TCI	HBI
<b>Chamarra</b>	86.48	0.56	1.54	1.30
<b>Hidrolizado A</b>	57.05	0.64	1.37	1.63

En la tabla 31 se comparan los resultados de los índices cristalinos obtenidos mediante FTIR y el porcentaje cristalino calculado mediante DRX para las fibras textiles (playera) y su hidrolizado. En este caso todos los índices calculados mediante FTIR concuerdan con el %Cr en que la cristalinidad disminuye después de la hidrólisis ácida con ácido acético.

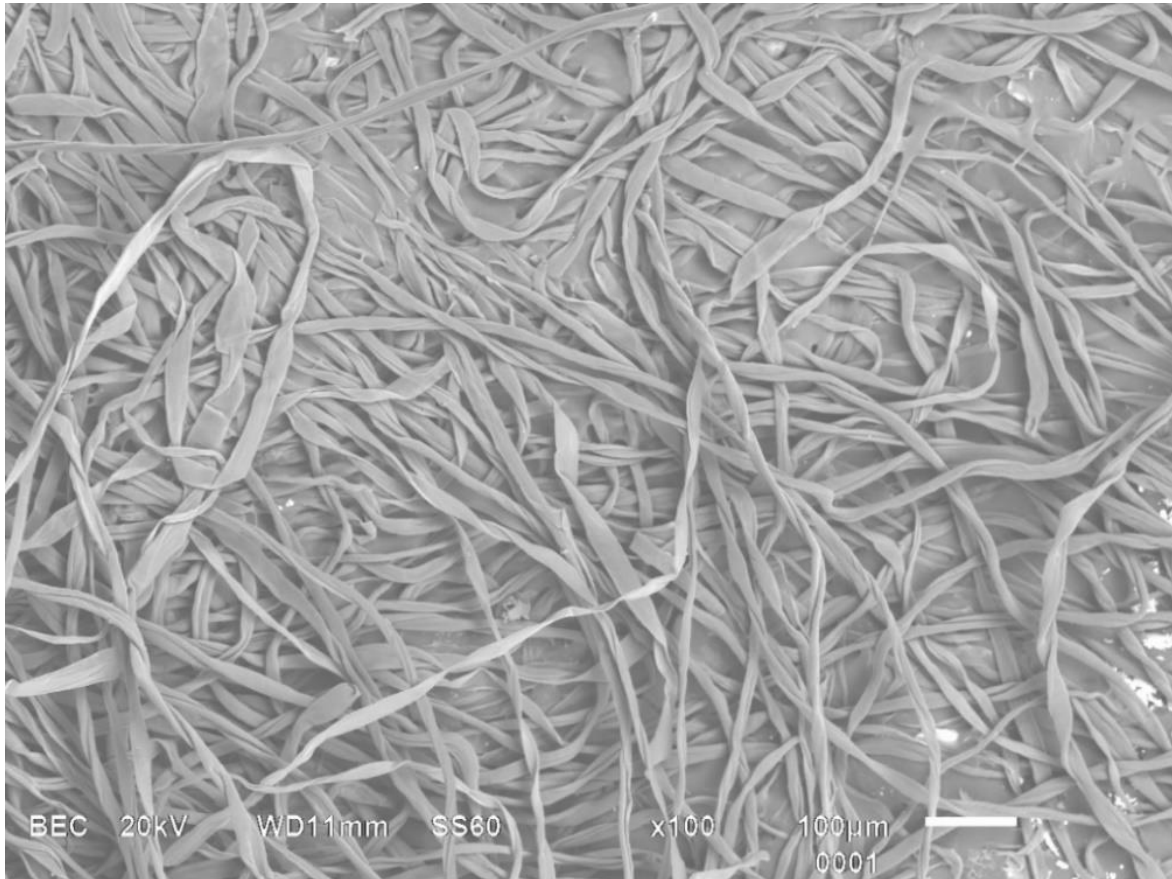
*Tabla 31. Comparación del porcentaje cristalino calculado mediante DRX y los índices de cristalinidad calculados mediante FTIR para las fibras textiles (playera) y su hidrolizado.*

	DRX	FTIR		
	%Cr	LOI	TCI	HBI
<b>Playera</b>	84.91	0.75	1.62	1.21
<b>Hidrolizado B</b>	58.39	0.72	1.38	1.84

De acuerdo con el %Cr, la cristalinidad aumenta con la hidrólisis de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pero disminuye con la hidrólisis empleando CH<sub>3</sub>COOH. En general, los resultados calculados para los hidrolizados NCC 2 y A no muestran tendencias claras, pues tales resultados se contradicen entre sí (los índices FTIR y el %Cr deberían concordar en que la cristalinidad aumenta o disminuye, no ambos casos). Esto puede deberse a la polidispersión que las fibras y los hidrolizados presentan en su estructura, lo que causa que haya distintas absorciones espectroscópicas, aun tratándose de la misma muestra.

# Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

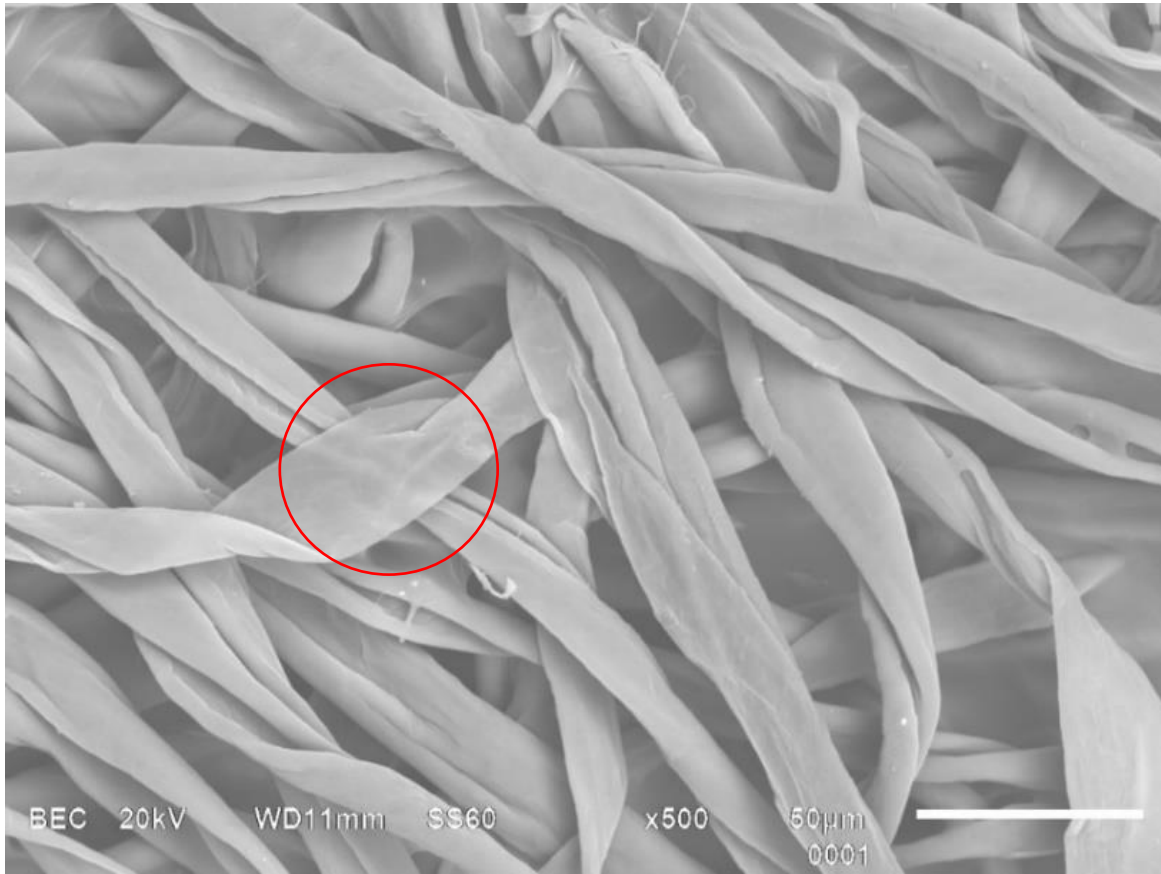
## 6.1 Micrografías del algodón plisado y sus hidrolizados



**Figura 29.** Micrografía SEM de las fibras de algodón plisado (materia prima pura). Acercamiento de 100 X.

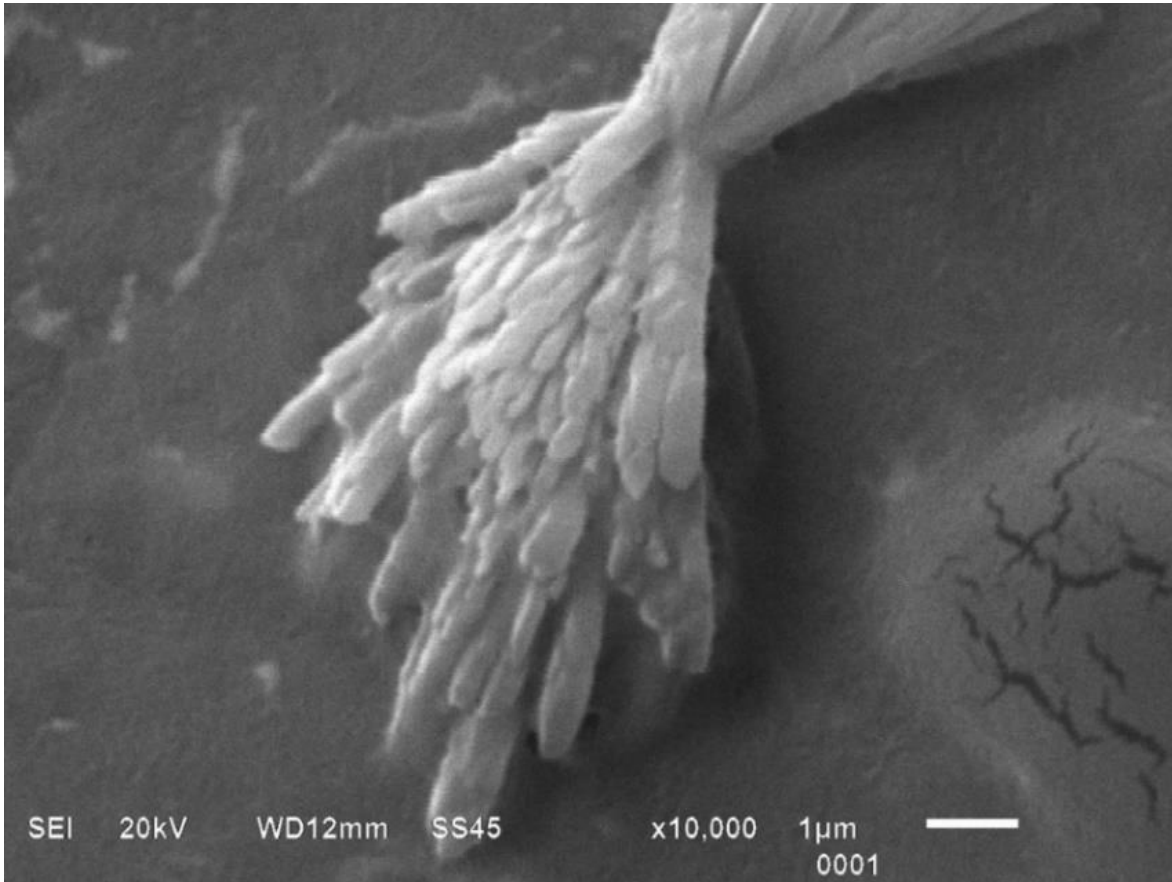
En la figura 29, se aprecia la micrografía de las fibras de algodón plisado, las cuales cambian de estructura a lo largo de su longitud, ya que en ciertas zonas tienen forma aplanada y en otras poseen forma de espiral (“retorcidas como cables”). Estas conformaciones estructurales se deben a las interacciones por puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares entre los tres grupos hidroxilo (de las unidades de celobiosa), los oxígenos de los anillos de D-glucopiranososa y los enlaces  $\beta$ -glucosídicos. Estas interacciones dan lugar a diferentes estructuras y conformaciones tridimensionales como puede apreciarse en la micrografía.

Estas fibras no presentan estrías o grietas, ni “pelusillas” (microfibras) saliendo de su superficie; en apariencia lucen lisas, planas y libres de otros componentes (como hemicelulosas, lignina, ceras o polvo). Las fibras son sumamente alargadas en comparación con su anchura (diámetro), lo que sugiere un alto grado de polimerización (DP).



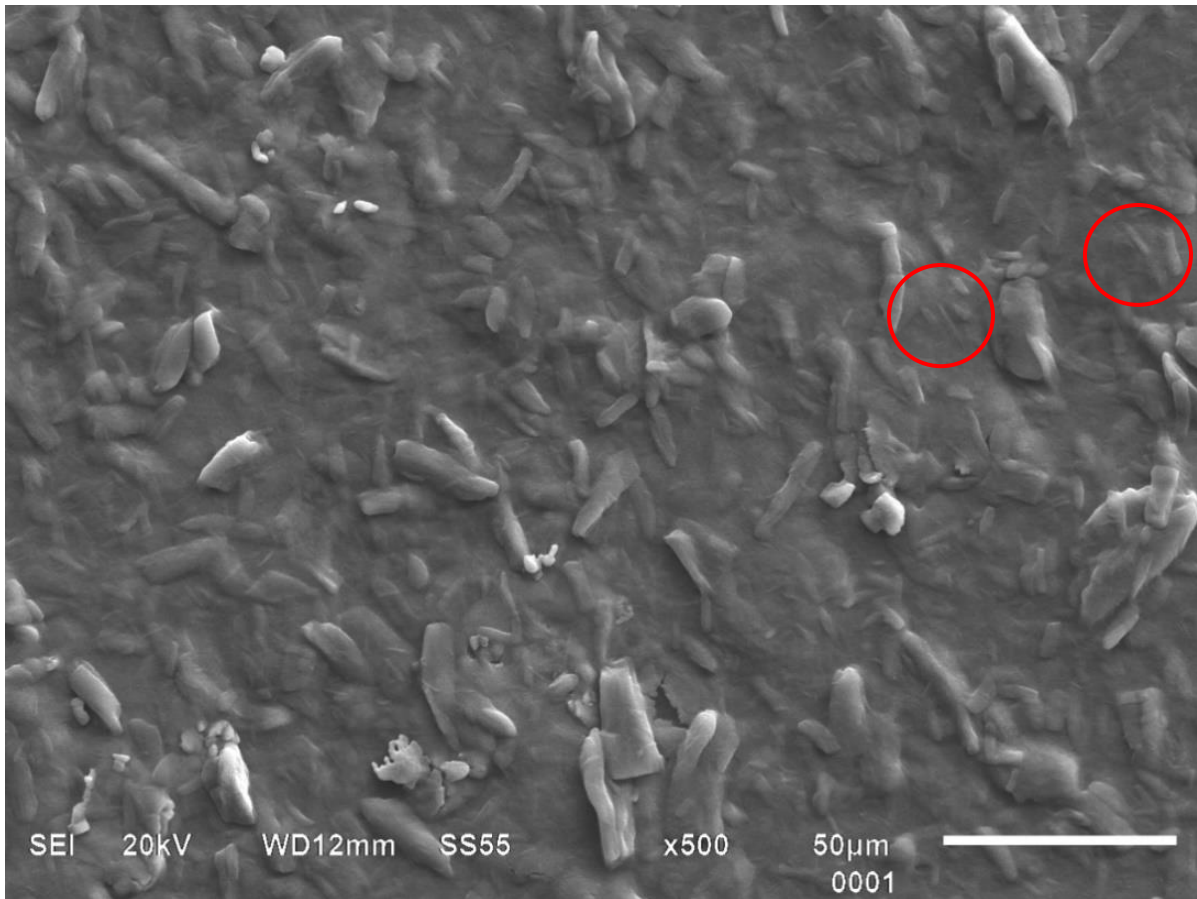
**Figura 30.** Micrografía SEM de las fibras de algodón plisado (materia prima pura). Acercamiento de 500 X.

En la figura 30 (dentro del círculo rojo) puede apreciarse una propiedad interesante de las fibras de algodón: que son en cierto grado translúcidas (este fenómeno puede apreciarse mucho mejor con la microscopía óptica, como se verá más adelante). Puede verse que esta parte la fibra es totalmente plana, de un grosor pequeño y gracias a eso, los electrones incidentes atraviesan en cierto grado a la muestra, lo que permite visualizar su translucidez (puede verse la fibra que está debajo de ella).



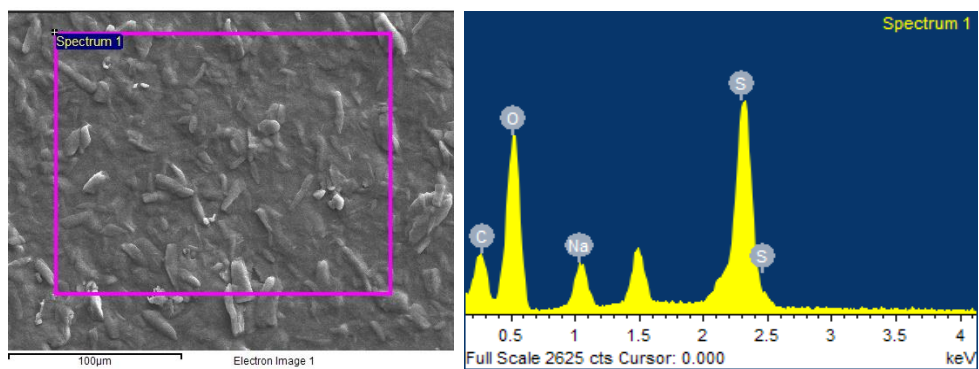
**Figura 31.** Micrografía SEM de la fibra de algodón plisado fragmentándose durante el proceso de hidrólisis ácida. Acercamiento de 10,000X.

La figura 31 es una micrografía de gran valor analítico pues puede apreciarse visualmente la fragmentación de una fibra de algodón, en la que está expuesta la estructura interna de las microfibrillas de celulosa. Durante el proceso de hidrólisis, se lleva a cabo un proceso de despolimerización en el que los enlaces intermoleculares existentes entre las fibras de celulosa se rompen, a la vez que hay una reducción de los tamaños de fibra y las partículas liberadas se mueven al seno de la disolución. Este fenómeno es el principal mecanismo para la liberación de las zonas cristalinas internas de las fibras.

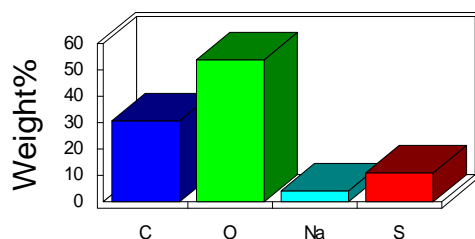


**Figura 32.** Micrografía SEM de cristales de celulosa de las fibras de algodón plisado (NCC 1). Acercamiento de 1,000 X.

En la parte experimental se hizo mención de haberse obtenido 2 tipos de hidrolizados empleando ácido sulfúrico con las fibras de algodón plisado (NCC 1 y NCC2). En la figura 32, se observa la micrografía del hidrolizado NCC 1. Además, se presentan los resultados del análisis EDS realizado sobre esta muestra. Puede apreciarse que los cristallitos además de tener gran dispersión de tamaños, no presentan forma tan homogénea, aunque sí con tendencia de formar bastones como los señalados en los círculos rojos y que son característicos de los nanowhiskers. Por tanto, puede concluirse que en este caso la hidrólisis fue insuficiente.



### Quantitative results

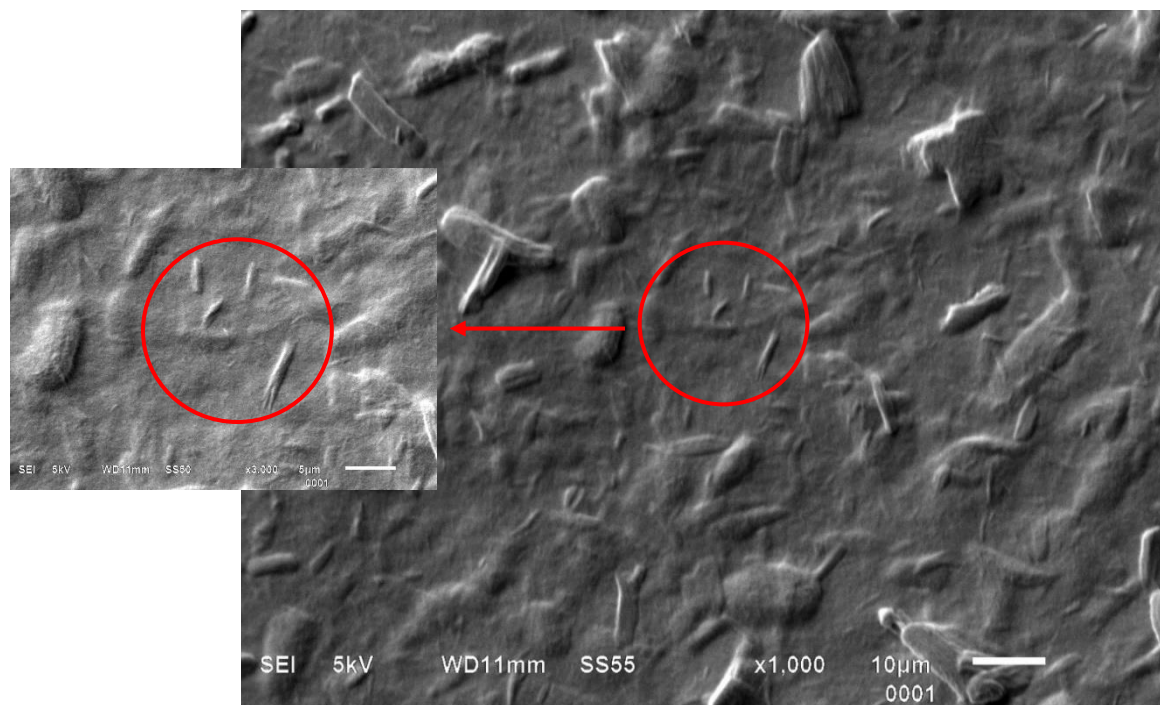


Spectrum	In stats.	C	O	Na	S	Total
Spectrum 1	Yes	30.77	53.94	4.24	11.05	100.00
Mean		30.77	53.94	4.24	11.05	100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	
Max.		30.77	53.94	4.24	11.05	
Min.		30.77	53.94	4.24	11.05	

**Figura 33.** Análisis EDS del hidrolizado NCC 1.

El análisis EDS de la figura 33 proporciona la composición elemental de los cristales de celulosa. Se muestran las concentraciones relativas en porcentaje de los elementos presentes en el área de barrido. El Carbono y el Oxígeno constituyen casi un 85% de la masa total, lo que es de esperarse pues son los elementos principales del dímero de celobiosa (esta técnica no permite cuantificar el Hidrógeno, por eso no se considera). El Azufre, el cual proviene del ácido sulfúrico empleado para la hidrólisis contribuye con poco más de un 11% y el Sodio (del hidróxido de sodio, empleado para neutralizar la reacción de hidrólisis) contribuye a la masa total con casi 4.3%. Si bien, que estos elementos aparezcan en el EDS puede deberse a que los lavados realizados al hidrolizado para eliminar las trazas de disolvente no fueron suficientes, el alto porcentaje de azufre presente también sugiere que este elemento no sólo permanece en la muestra como disolvente sin reaccionar, sino que se incorporó químicamente

en los cristales de celulosa como grupo semi éster sulfato ( $\text{OSO}_2\text{O}^-$ ), el cual al poseer carga negativa se neutraliza con los iones sodio presentes en la disolución.



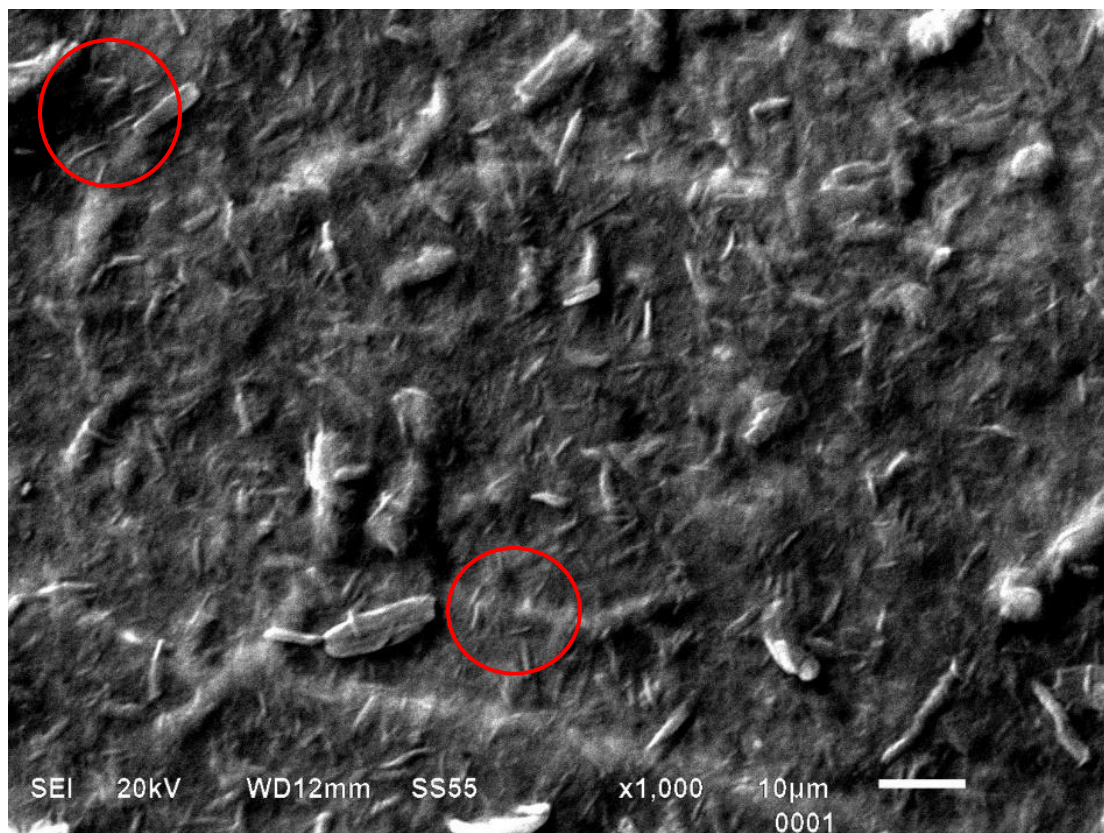
**Figura 34.** Micrografía SEM de cristales de celulosa después del tratamiento de hidrólisis (NCC 2). Puede apreciarse una forma de bastón en los cristales. Acercamiento de 1,000 X.

La figura 34 muestra la micrografía de las fibras de celulosa después de la hidrólisis ácida con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (NCC 2). Puede apreciarse que ya no hay fibras como tal, sino “fragmentos cristalinos”, los cuales varían en tamaño y forma. Dentro del círculo rojo pueden apreciarse nanocristales de celulosa, los cuales tienen una forma característica de bastón alargado o varillas, denominados whiskers (se hizo una magnificación de 3,000 X de dicha zona para apreciar mejor la forma de tales estructuras). Esto corrobora que las fibras de celulosa se acortaron y fragmentaron hasta llegar a un tamaño nanométrico (al menos en diámetro).

La variación de forma y tamaño en los cristales celulósicos puede deberse a la cinética de reacción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el cual degrada las zonas hemicelulósicas y amorfas de la celulosa mucho más rápido de que los dominios cristalinos, lo que genera que ciertas zonas se degraden más que otras. Además, como los dominios cristalinos están distribuidos por las fibras de forma aleatoria, existen partes cristalinas más o menos grandes que otras o se encuentran recubiertas de dominios amorfos en mayor o menos medida, provocando que en

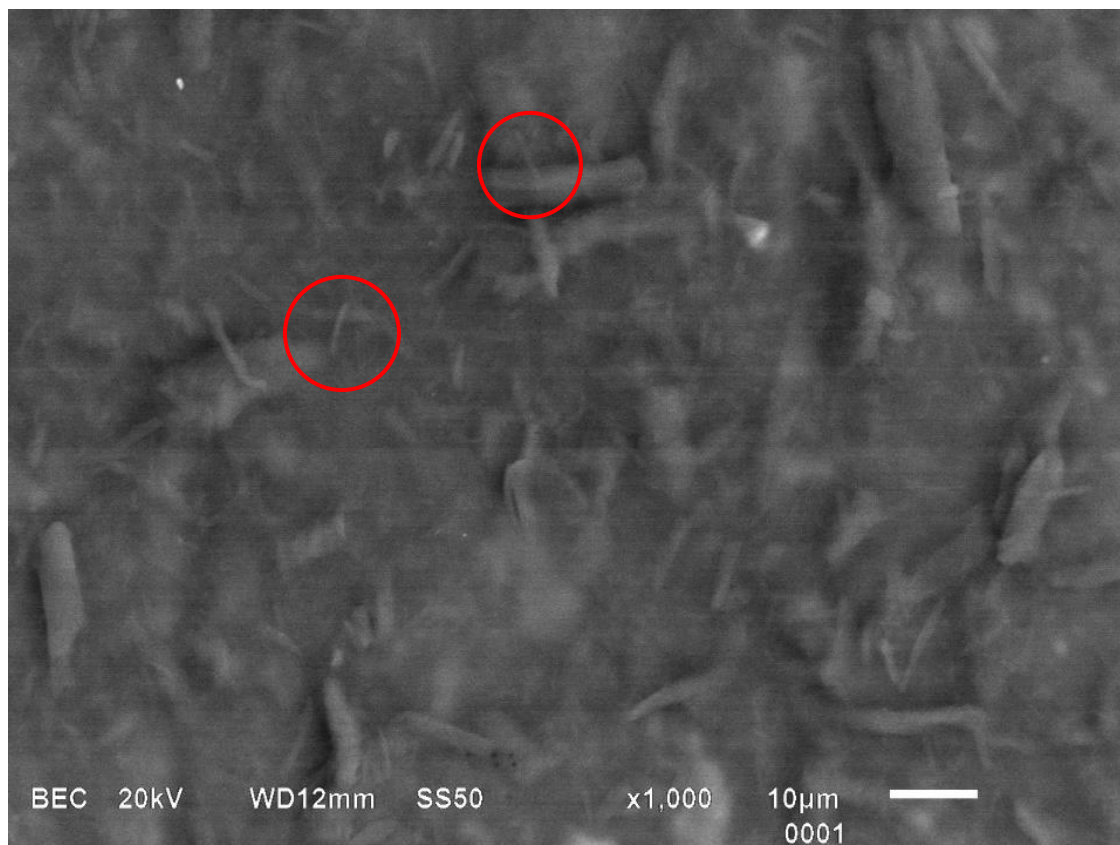
el proceso de rompimiento  $\beta$ -glucosídico haya partes cristalinas que alcancen más rápidamente escalas nanométricas que otras.

## 6.2 Micrografías de los hidrolizados textiles



*Figura 35. Micrografía SEM de cristales de celulosa obtenidos de las fibras textiles (playera). Acercamiento de 1,000 X.*

La figura 35 muestra la micrografía del hidrolizado de las fibras textiles de la playera de algodón. Si se le compara con el hidrolizado con ácido sulfúrico (NCC 2), puede apreciarse que también existe una dispersión de tamaños y de formas muy grande, no obstante, también puede verse que hay presencia de cristales con forma de varilla, con diámetros que rondan los  $0.5 \mu\text{m}$ , lo que comprueba la presencia de nanowhiskers de celulosa (círculos rojos). Si bien los resultados de FTIR y DRX indican que con la hidrólisis con ácido acético la cristalinidad disminuye (si se le compara con la hidrólisis con ácido sulfúrico), las observaciones hechas con SEM demuestran que sí es posible la obtención de nanowhiskers de celulosa empleando ácido acético como disolvente de las fibras. Probablemente, la diferencia entre ambas metodologías radique en el rendimiento de nanowhiskers.

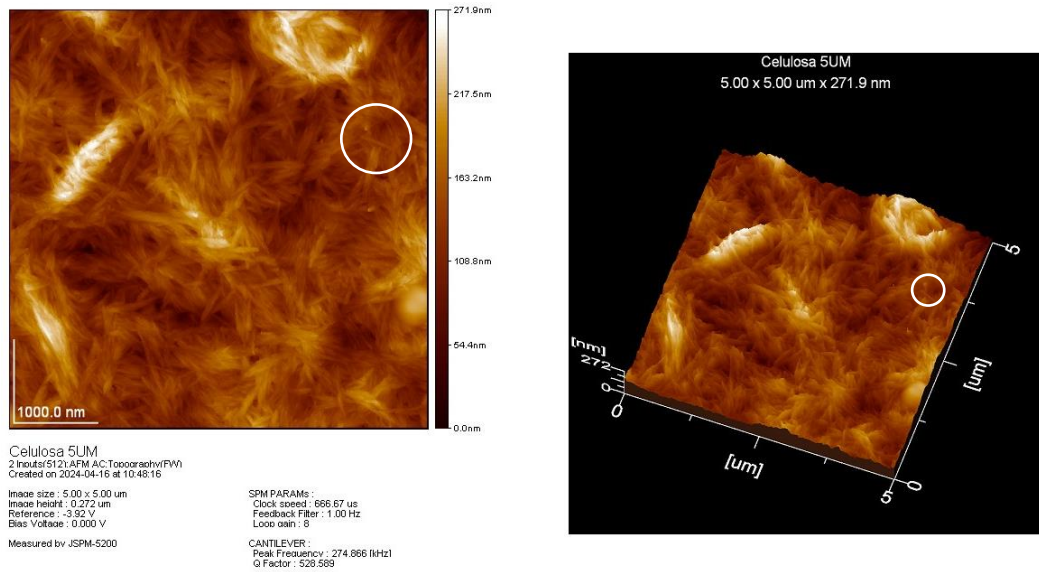


**Figura 36.** Micrografía SEM de cristales de fibras textiles (chamarra). Acercamiento de 1,000 X.

La figura 36 muestra la micrografía del hidrolizado con ácido acético de las fibras de la chamarra de algodón. En esta micrografía se perdió definición y la imagen no es muy nítida, no obstante, al igual que en la micrografía 35, pueden visualizarse nanowhiskers de celulosa (círculos rojos). Sin embargo, la presencia de éstos no es tan abundante como en la micrografía 35. Los porcentajes cristalinos calculados mediante DRX de los dos hidrolizados con ácido acético, señalan que es más cristalino el hidrolizado de las fibras textiles de la playera que el de la chamarra, lo que se constata con las observaciones hechas mediante SEM. En este hidrolizado se aprecian aún fibras largas mayoritariamente, lo que indica que el proceso de hidrólisis no fue suficiente, faltando más tiempo de reacción y/o concentración del disolvente.

# Microscopía De Fuerza Atómica (AFM)

## 7.1 Micrografías del hidrolizado textil con ácido acético



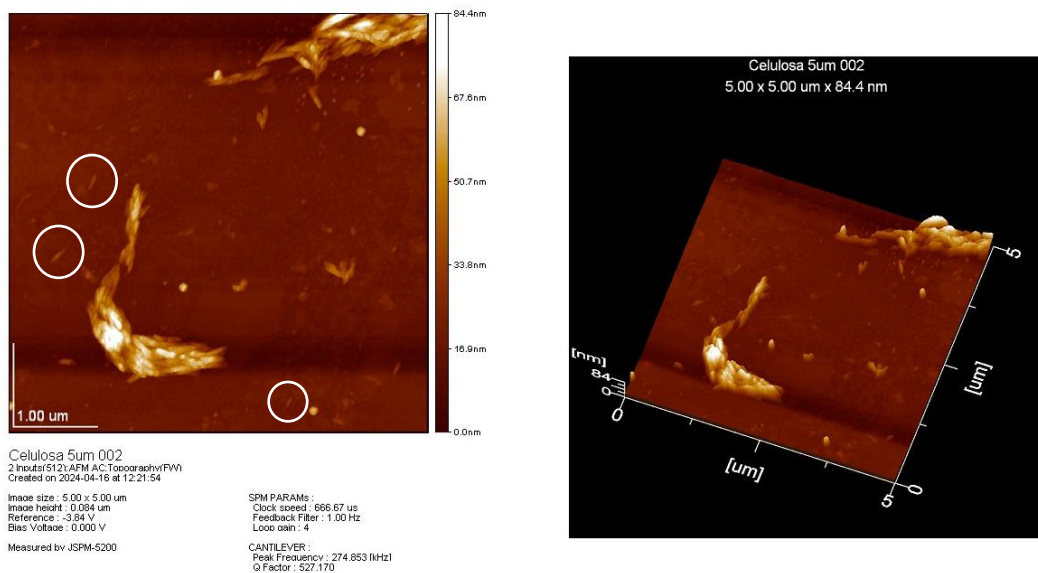
**Figura 37.** Micrografía AFM de hidrolizado textil (playera).

La figura 37 muestra la micrografía del producto de reacción de la hidrólisis sobre las fibras textiles de la playera, efectuada con una disolución acuosa concentrada de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalizador. El barrido se realizó empleando la técnica de AFM de contacto sobre un área cuadrada de  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . En la micrografía se observan pequeños haces fibrilares agregados de forma paralela, aún después del tratamiento hidrolítico y el tratamiento mecánico de sonicación. Estas observaciones indican que la hidrólisis fue insuficiente para disgregar y solubilizar completamente las fibras de algodón y liberar así las partes cristalinas de la celulosa, probablemente siendo la falta de agitación mecánica durante el tratamiento solvotermal de microondas la causa principal de esto. Los factores que también influyeron fueron las condiciones experimentales empleadas, como el tiempo, la temperatura y las concentraciones de los reactivos (disolvente y catalizador), ya que no fueron suficientes para romper totalmente las interacciones por puente de H que mantienen unidos a los haces fibrilares.

No obstante, estos haces tienen una apariencia estructural y morfológica específica: forma de varillas alargadas (whiskers). Dentro de los círculos blancos de la figura 37, puede apreciarse una estructura que por sus dimensiones y forma de varilla puede considerarse nanowhisker de celulosa, clasificándose como un nanomaterial por poseer una dimensión en escala nanométrica (su diámetro, de menos de 100 nm). Esta observación implica que obtener nanowhiskers de celulosa empleando ácido acético como disolvente y algodón textil de desecho como materia prima es posible. En base a las observaciones, tanto la hidrólisis con ácido sulfúrico y la hidrólisis con ácido acético conducen a estructuras semejantes con forma de varilla, lo que sugiere que ambos ácidos siguen mecanismos de reacción similares conduciendo a estructuras cristalinas similares (ambos procesos implican el rompimiento del

enlace  $\beta$ -glucosídico y la formación de enlaces éster que funcionalizan superficialmente los cristales de celulosa resultantes — grupos sulfato,  $\text{OSO}_3^-$  y grupos acetoxilo,  $\text{OCOCH}_3$ —).

Se concluye que, para alcanzar las dimensiones nanométricas deseadas de los cristales de celulosa, empleando ácido acético, debe compensarse la débil acidez de éste, empleando temperaturas de calentamiento y tiempos de reacción mayores en el reactor de microondas. Que el ácido acético pueda recuperarse por destilación y reutilizarse en el proceso es un punto más a favor para la obtención de nanocristales de celulosa de una forma más sostenible (económicamente y ambientalmente).

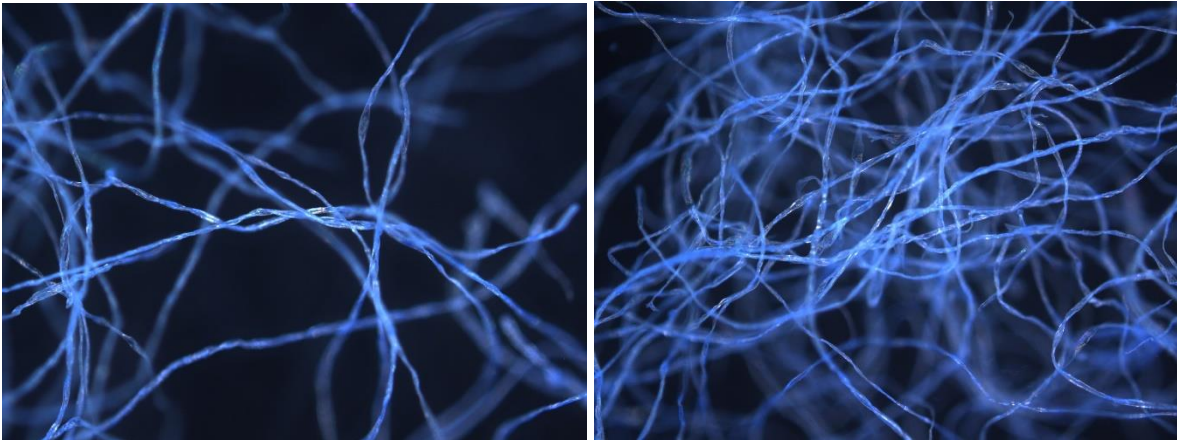


**Figura 38.** Micrografía AFM de hidrolizado textil.

En la figura 38 se logró enfocar un par de haces fibrilares aglomerados de varillas cristalinas de celulosa. El hecho de que estos haces no se hayan fragmentado totalmente, liberando nanocristales de celulosa a la disolución, indica que el tratamiento hidrolítico fue insuficiente. Sin embargo, en la micrografía sí logran observarse estructuras (dentro de los círculos blancos) con la forma característica de varilla y de dimensiones nanométricas, lo que indica que mediante esta metodología es posible el aislamiento de nanowhiskers de celulosa.

# Microscopía Óptica

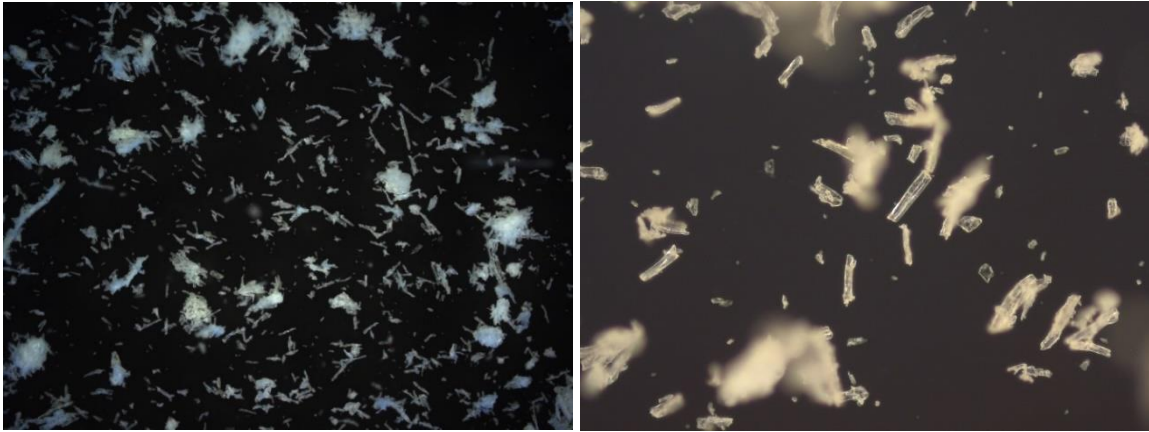
## 8.1 Fibras de algodón plisado bajo el microscopio óptico



*Figura 39. Fibras del algodón plisado bajo el microscopio óptico con un aumento de 10X.*

La figura 39 muestra las fibras de algodón plisado bajo el microscopio con un aumento de 10X, luz reflejada y un filtro de luz atenuante. Con esta técnica puede observarse que las fibras son translúcidas y de apariencia cristalina, con un diámetro semejante y fibras de gran longitud (lo que sugiere un alto grado de polimerización de las cadenas de celobiosa). Además, se aprecia tanto la forma en espiral de las fibras en algunas zonas, así como partes fibrilares aplanadas en otras, debido a las diferentes interacciones existentes por puente de hidrógeno.

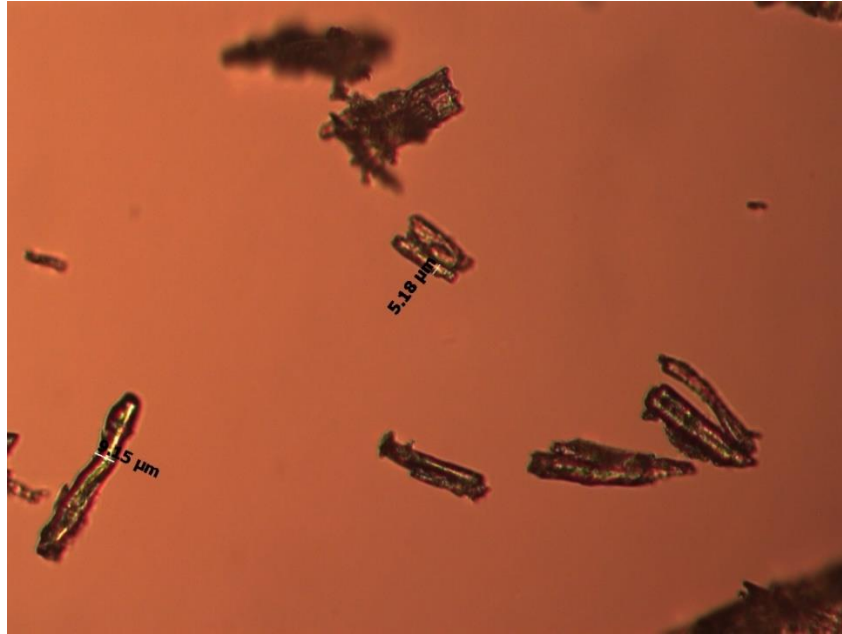
A diferencia de la microscopía de barrido, con esta técnica puede apreciarse la propiedad de birrefringencia de la celulosa, ya que la luz visible emitida por el microscopio óptico es refractada en diferentes direcciones por las fibras (de forma anisótropa). Esto se debe a la regularidad molecular y la estructura cristalina de las cadenas de celulosa.



**Figura 40.** Vista de las fibras de algodón plisado bajo el microscopio óptico con aumento de 5X y 20X, durante el tratamiento de hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$ .

En la figura 40 puede apreciarse bajo el microscopio óptico el aspecto de las fibras de algodón plisado después de 3 horas de tratamiento termoquímico con ácido sulfúrico (diferentes zonas, diferentes aumentos). Se observa que las fibras han sido fragmentadas a unidades más pequeñas de apariencia cristalina y de estructura alargada. No obstante, se observan aglomerados de estas estructuras, debido a que los iones hidronio ( $H^+$ ) y ( $HSO_4^-$ ) no han penetrado de forma total entre las fibras (no hay suficiente hidrólisis y repulsión entre los cristales debido a la falta de grupos semi éster de sulfato superficiales, lo que no permite que haya una buena dispersión de los cristales en la suspensión de reacción).

Además, el tamaño de partícula no es el deseado, ya que aún existen estructuras con tamaños micrométricos y lo que se busca es llegar a dimensiones nanométricas. En base a estas observaciones se decide continuar con el proceso de hidrólisis durante más tiempo para que las estructuras alcancen las dimensiones deseadas y modifiquen su química superficial. El producto final de reacción se muestra bajo el microscopio óptico (en la figura 10) y se describen sus características en el apartado 3.5 (metodología).



**Figura 41.** Visualización bajo el microscopio óptico de cristales de celulosa micrométrica con un aumento de 50X.

La figura 41 muestra cristales de celulosa obtenidos de las fibras de algodón plisado (visualizados mediante luz reflejada y campo claro). Los diámetros medidos rondan entre los 5 y 9  $\mu\text{m}$ , lo que indica que las dimensiones aún son muy grandes para considerarse nanométricos. Algo que destaca de la microscopía óptica es que puede apreciarse el fenómeno de refracción de la luz en la celulosa (birrefringencia). Esta propiedad se debe a la estructura anisotrópica de las cadenas de celulosa, las cuales se orientan en distintas direcciones dentro de los cristales, originando que, al ser observados bajo la luz, muestren áreas con diferentes colores (dependiendo de la dirección en que se desvíe la luz al pasar a través de ellos). Gracias a esta técnica es posible observar la estructura interna de los cristales y la orientación de los dominios cristalinos.

# CONCLUSIONES

I. La presente investigación demostró que la hidrólisis con ácido acético sobre fibras de residuos textiles de algodón es un método viable para la obtención de nanocelulosa cristalina. Este procedimiento no solo es factible, sino que también constituye una alternativa más sostenible en comparación con la hidrólisis con ácido sulfúrico, debido a que emplea un disolvente menos corrosivo, más económico, reutilizable y capaz de generar resultados comparables en cuanto a los tamaños y formas de los nanocristales obtenidos. Si bien la cristalinidad disminuye con el tratamiento de ácido acético, la estabilidad térmica de los cristales aumenta, lo que sugiere ventajas en determinadas aplicaciones.

II. Los resultados obtenidos evidencian que el factor determinante en la obtención de nanocristales de celulosa es la materia prima utilizada. Las propiedades de los nanocristales dependen del grado de pureza, polimerización y cristalinidad de la celulosa original. En este sentido, el residuo textil de algodón se presentó como una excelente fuente para la producción de nanocelulosa cristalina, aunque su alta polimerización, polidispersidad estructural y cristalinidad dificultan su solubilización y la difusión homogénea de los iones  $H^+$  responsables de la escisión de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos.

III. El uso de residuos textiles como materia prima no solo resulta económicamente accesible y abundante, sino que también aporta un valor agregado, ya que los tratamientos industriales previos mejoran la cristalinidad y pureza de las fibras. Esto representa una ventaja para la producción de nanocelulosa, al reducir la necesidad de pretratamientos adicionales, lo que optimiza los costos y facilita la escalabilidad del proceso a nivel piloto o industrial.

IV. El segundo factor crucial en la obtención de nanocristales es el tipo y concentración del disolvente empleado. Este no solo degrada las zonas amorfas y reduce el grado de polimerización, sino que también funcionaliza superficialmente los nanocristales, dotándolos de estabilidad coloidal y térmica. Tanto el ácido acético como el ácido sulfúrico, al ser disolventes derivatizantes, incorporan grupos funcionales que influyen en la estabilidad y aplicabilidad de los hidrolizados.

V. Los procedimientos realizados permitieron determinar que la principal reacción química implicada es la ruptura de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos por la acción de los protones ( $H^+$ ) liberados por los ácidos utilizados, ya sea como disolventes o catalizadores. Aunque existen reacciones secundarias, como la esterificación, la hidrólisis ácida predomina, lo que sugiere que la eficacia de un disolvente radica en su capacidad para liberar una cantidad suficiente de protones. Esto explica la efectividad del ácido sulfúrico, un disolvente diprótico, en la reducción del grado de polimerización de la celulosa y en la obtención de nanocristales.

VI. El empleo del reactor de microondas se destacó como una estrategia eficiente para el calentamiento homogéneo y de menor consumo energético, gracias al calentamiento dieléctrico del agua y a la capacidad de operar a altas presiones. La combinación del calentamiento hidrotermal por microondas con el uso de un catalizador y el incremento de presión generó un efecto sinérgico que favoreció la cinética de reacción, reduciendo el tiempo de tratamiento y la cantidad de reactivos empleados. Adicionalmente, los tratamientos

mecánicos, como la agitación magnética y la ultrasonificación, contribuyeron a la obtención de partículas de tamaño nanométrico. Sin embargo, una limitación del reactor de microondas es la falta de agitación mecánica, lo que afecta la homogeneidad de la hidrólisis y la dispersión del tamaño de los cristales aislados.

VII. El análisis de las condiciones óptimas de reacción permitió concluir que la metodología basada en ácido acético y el uso del reactor de microondas fue exitosa en la despolimerización y disolución de las fibras de algodón. La menor temperatura de ebullición del ácido acético (14° C más que el agua) favoreció el equilibrio químico hacia la formación de nanocristales.

VIII. Según los resultados, la hidrólisis solo incrementó el porcentaje cristalino en los hidrolizados con ácido sulfúrico (de 82.01% a 84.09%), mientras que en los obtenidos con ácido acético se observó una disminución de la cristalinidad. No obstante, la metodología propuesta logró un ahorro significativo en reactivos, costos, tiempo y energía.

IX. Los análisis de FTIR y DRX confirmaron que, en todas las hidrólisis realizadas, se conservó la estructura cristalina monoclinica de la celulosa sin transiciones de fase a celulosa II o III. La estabilidad en las bandas de FTIR entre la materia prima y los hidrolizados indica una alta pureza química de la celobiosa tras la hidrólisis, lo que sugiere que la reacción predominante fue la ruptura del enlace  $\beta$ -glucosídico. La pureza de los materiales obtenidos es un aspecto clave para su aplicación en industrias como la alimentaria y la biomédica.

X. Uno de los desafíos identificados fue la polidispersidad estructural de la materia prima y los productos, lo que afecta la homogeneidad de los nanocristales en términos de tamaño y forma. Las técnicas de SEM y AFM confirmaron la presencia de nanowhiskers de celulosa tanto en la hidrólisis con ácido sulfúrico como con ácido acético. Sin embargo, la variabilidad en las condiciones de reacción influye en la reproducibilidad y homogeneidad de los productos finales.

XI. Para mejorar la uniformidad del tamaño y forma de los nanocristales, se recomienda explorar el uso de membranas de diálisis y pretratamientos en las fibras de algodón antes de la hidrólisis. La inmersión en agua caliente con agitación constante favoreció la hinchazón de las fibras y permitió una difusión más eficiente de los iones  $H^+$ , mejorando la solubilización y la eficiencia del proceso.

XII. Debe destacarse, además, la contribución a la química analítica y a la caracterización de materiales celulósicos, ya que la comparación entre los índices LOI, TCI y HBI (obtenidos mediante FTIR) y el porcentaje cristalino (% Cr) calculado mediante DRX, no es una investigación que esté reportada (a conocimiento del autor). Los análisis realizados abren la posibilidad de estandarizar dichos métodos analíticos, ya que son rápidos y fáciles de calcular, con resultados de alta confiabilidad. Además, no se tiene reportado un análisis tan profundo sobre este tema como el aquí reportado.

XIII. En conclusión, la metodología propuesta representa una alternativa prometedora para la obtención de nanocelulosa cristalina a partir de residuos textiles de algodón, combinando sostenibilidad, eficiencia energética y viabilidad económica. Estos resultados respaldan la

hipótesis formulada al inicio del proyecto, ya que la combinación del proceso hidrotermal asistido por microondas y la cavitación ultrasónica favorecieron una hidrólisis más rápida y homogénea de los enlaces glucosídicos de la celulosa. El calentamiento uniforme generado por las microondas facilitó la fragmentación de las fibras y la liberación de nanocristales, reduciendo significativamente el tiempo de procesamiento en comparación con métodos tradicionales y optimizando el consumo de energía y recursos. Sin embargo, para su implementación a escala industrial, es necesario seguir optimizando la homogeneidad de los productos y explorar alternativas aún más ecológicas para la hidrólisis.

## **RECOMENDACIONES PARA POSTERIORES INVESTIGACIONES**

Queda pendiente realizar algunos análisis de caracterización sobre los productos de hidrólisis, como determinar la estabilidad térmica de los cristales (mediante un análisis termogravimétrico) y la determinación de su superficie específica (a través de un analizador de adsorción).

Con base en los hallazgos de esta investigación, se recomienda para futuras investigaciones la exploración de sistemas disolventes catalizados con ácidos tripróticos y menos corrosivos, como el ácido fosfórico y el ácido cítrico, en sustitución del ácido sulfúrico y el ácido acético. Esta línea de estudio contribuiría a desarrollar procesos aún más sostenibles.

Se pretende en futuras investigaciones realizar pruebas de disolución en disolventes de complejos metálicos no derivatizantes (para determinar los mecanismos de reacción), así como emplear membranas de diálisis para lograr separar los cristales micrométricos de los nanométricos. Además, las técnicas de celulosa regenerada (como el método de viscosa) abren la posibilidad de obtener materiales con propiedades específicas para diversas aplicaciones (como nano esferas de celulosa).

## REFERENCIAS

Alberini, C. (2012). *Pretratamiento biotecnológico de materias primas alternativas para la obtención de celulosa esférica*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional del Litoral.

Arroyave, M. (2008). *La microscopia de Barrido por Sonda: herramienta básica en las nanociencias*. Revista Universidad Eafit. Año/vol. 44, número 151. Medellín, Colombia. ISSN: 0120-341X

Berglund, L., & Peijs, T. (2010). Cellulose Biocomposites—From Bulk Moldings to Nanostructured Systems. *MRS Bulletin*, 35(3), 201-207. doi:10.1557/mrs2010.652

Bolio-López G.I., A. Valadez-González, L. Veleza, A. Andreeva. (2011). *Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 10 (2), 291-299.

Bouchard, J., Lacelle, S., Chornet, E., Vidal, P. & Overend, R. (1993). *Mechanism of Depolymerization of Cellulose by Ethylene Glycol Solvolysis*. *Holzforchung*, 47(4), 291-296. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.4.291>

Carreño, L., Caicedo L., Martínez C. (2012). *Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión*. Ingeniería y Ciencia. Vol. 8, no.16, pp. 307–335, julio-diciembre. <http://www.eafit.edu.co/ingciencia>

Chaoji, C. & Liangbing, H. (2018). *Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry*. *Accounts of Chemical Research*, 51 (12), 3154-3165. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00391

Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.

Chen, YL., Zhang, X., You, TT. et al. (2019). *Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review*. *Cellulose* 26, 205–213. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2130-7>

Chiriac, A.I., Pastor, F.I.J., Popa, V.I. et al. (2014). *Changes of supramolecular cellulose structure and accessibility induced by the processive endoglucanase Cel9B from Paenibacillus barcinonensis*. *Cellulose* 21, 203–219. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0118-x>

De Melo, M.; Clark, J. and Avtar S. (2017). *The Hy-MASS concept: hydrothermal microwave assisted selective scissoring of cellulose for in situ production of (meso)porous nanocellulose fibrils and crystals*. *Green Chemistry, Journal of The Royal Society of Chemistry*, Vol. 19, (14). Pages 3408-3417. <http://dx.doi.org/10.1039/C7GC01378>

Fan, J.; De bruyn, M.; Budarin, L.; Gronnow, J.; Shuttleworth, S.; Breeden, S.; Macquarrie, J. and Clark, H. (2013). *Direct Microwave-Assisted Hydrothermal Depolymerization of*

*Cellulose*. Journal of the American Chemical Society, 135 (32), 11728-11731. DOI: 10.1021/ja4056273

Ferrand Tangüis, A. s.f. *Estudio de la prefactibilidad para la implementación de una planta de algodón hidrófilo*. Universidad de Lima

Fotometría y reflectometría: tabla de transmitancia frente a absorbancia. (2024). Merck KGaA, Darmstadt, Alemania. Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photo-metry-and-reflectometry/transmittance-to-absorbance?srsId=AfmBOoqY1YYsDyCJDQrImD4IH8Uwrgnudl5XNtOIBO3QbRoawnf dkFLa>

French, A.D., Santiago Cintrón, M. (2013). *Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index*. *Cellulose* 20, 583–588. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>

Gallardo-Sánchez, M.A.; Diaz-Vidal, T.; Navarro-Hermosillo, A.B.; Figueroa-Ochoa, E.B.; Ramirez Casillas, R.; Anzaldo Hernández, J.; Rosales-Rivera, L.C.; Soltero Martínez, J.F.A.; García Enríquez, S.; Macías-Balleza, E.R. *Optimization of the Obtaining of Cellulose Nanocrystals from Agave tequilana Weber Var. Azul Bagasse by Acid Hydrolysis*. *Nanomaterials* 2021, 11, 520. <https://doi.org/10.3390/nano11020520>

Ghasemi, M.; Tsianou, M.; Alexandridis, P. (2017). *Assessment of solvents for cellulose dissolution*. *Bioresource Technology*, Volume 228, Pages 330-338. ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.049>

Gong, J., Li, J., Xu, J. Xiang, Z., Mo, L. (2017). *Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs*. *RSC Advances*, The Royal Society of Chemistry, 7 (53), 33486-33493. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA06222B>

Gunnar H., Wang Y., Shoaib A., Jennie B., Pär L., Lindström E. s.f. *Chemical Reactions Causing Carbohydrate Yield Losses During Alkaline Pulping of Wood*. WWSC, School of Chemical Sciences and Engineering, KTH, Royal Institute of Technology, Sweden.

Haro Sisa, N. F. (2019). *Dissolution and regeneration of cellulose from different sources in an NaOH/urea aqueous system*. [Tesis de ingeniería, Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay]. Repositorio institucional- Universidad Yachay Tech. <https://repositorio.yachaytech.edu.ec/handle/123456789/87>

Heinze, T. (2015). *Cellulose: Structure and Properties*. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. *Advances in Polymer Science*, vol 271. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/12\\_2015\\_319](https://doi.org/10.1007/12_2015_319)

Heinze, T.; Koschella, A. (2005). *Solvents applied in the field of cellulose chemistry – A mini review*. *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, Vol. 15, No. 2, p. 84-90

Hon, D.N.S. (1994). *Cellulose: a random walk along its historical path*. Cellulose 1, 1–25. <https://doi.org/10.1007/BF00818796>

Hospodarova, V., Singovszka, E. and Stevulova, N. (2018). *Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials*. American Journal of Analytical Chemistry, 9, 303-310. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>

Hrčka, R.; Kučerová, V.; Hýrošová, T.; Hönig, V. (2020). *Cell Wall Saturation Limit and Selected Properties of Thermally Modified Oak Wood and Cellulose*. Forests, 11, 640. <https://doi.org/10.3390/f11060640>

Hui W., Hongxiang X., Haishun D., Xumei W., Wei Liu, Yaxin D., Xiaoyi Z., Lin Sun, Xinyu Z., Chuanling S. (2020). *Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H2SO4 Intensified Acetic Acid Hydrolysis*. Carbohydrate Polymers, Volume 239, 116-233. ISSN: 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116233>

International Centre for Diffraction Data (ICDD). Power Diffraction File, PDF-4. <https://www.icdd.com/>

Lanieri, D. (2017). *Obtención y caracterización de carbamato de celulosa como alternativa de disolución al proceso de viscosa*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Litoral.

Lee-Ivester, A. y Neefus, D. (2017). *Industria de productos textiles y de la confección*. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.

López, G. (19 de agosto 2020). *Algodón quirúrgico absorbente*. Instrumentalia. <https://instrumentalia.com.co/Instrumentalia-Infoma/Enviar/algodon-quirurgico-absorbente.html#:~:text=La%20masa%20de%20pelos%20o,es%20esterilizado%20una%20vez%20envasado>

Michelena, G., Bueno, G., Eng, F., Viñals, M., Álvarez, A., Bell, A., Carrera, E., & Manganelly, E. (2009). *Etanol celulósico: una alternativa energética sustentable sin competencia con los alimentos*. ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, XLIII(1), 10-16. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120657002>

Morales-Juárez, A. (2020). *Producción de nanolaminas de celulosa a partir de bagazo de cebada malteada cervecera mediante combinación de tratamientos físicos y una hidrólisis escalable*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. <https://eprints.uanl.mx/25255/1/1080328770.pdf>

Naciones Unidas, Noticias ONU. (12 de abril 2019). *El costo ambiental de estar a la moda* <https://news.un.org/es/story/2019/04/1454161>

*Nanocelulosa: el material del futuro*. s.f. Artículo publicado por la Tercera.com, en el espacio Fibras que innovan. <https://www.cmpc.com/nanocelulosa-el-material-del-futuro/>

Nygård, I. M. (2016). *Comparison of microfibrillated cellulose and nanocrystalline cellulose*. Exilva, Borregaard. Recuperado el 28 de Septiembre de 2023, de <https://blog.borregaard.com/exilva/comparison-of-microfibrillated-cellulose-and-nanocrystalline-cellulose>

Odor Chávez, A. (2006). *Mecanismos químicos de la transformación del papel*. Artículos especializados, ADABI, México.

Omran, A.A.B.; Mohammed, A.A.B.A.; Sapuan, S.M.; Ilyas, R.A.; Asyraf, M.R.M.; Rahimian Kolor, S.S.; Petru, M. *Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review*. *Polymers* 2021, 13, 231. <https://doi.org/10.3390/polym13020231>

Pandi, N.; Sonawane, H.; Kishore, K. (2021). *Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis*. *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 70, 105353. ISSN 1350-4177. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105353>

Pech-Cohuo, S. (2018). *Obtención y modificación de nanocristales de celulosa de residuos de agave Tequilana Weber para la producción de nanorefuerzos para poli (ácido láctico)*. Tesis de doctorado. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Pereira, J.F.; Marim, B.M.; Mali, S. (2022). *Chemical Modification of Cellulose Using a Green Route by Reactive Extrusion with Citric and Succinic Acids*. *Polysaccharides* (3), 292–305. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010017>

Pérez, R., Álvarez Castillo, A., Olarte Paredes, A., & Salgado Delgado, A. (2021). *Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha*. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias Y Nanotecnología*, 16(30), 1e-47e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30.69662>

Ping Lu, You-Lo Hsieh. (2010). *Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network*. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 82, Issue 2, Pages 329-336. ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.073>

Po-Yun Chen, Chieh Hsu, Manikandan Venkatesan, Yen-Lin Tseng, Chia-Jung Cho, Su-Ting Han, Ye Zhou, Wei-Hung Chiang, Chi-Ching Kuo. (2021). *Enhanced electrical and thermal properties of semi-conductive PANI-CNCs with surface modified CNCs*. *RSC Advances*. 11. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA10663A>

Rafidison, B.H., Ramasawmy, H., Chummun, J. et al. (2020). *Using infrared spectrum analyses to predict tensile strength of fibres in a group of closely related plant species: case of Mascarenes Pandanus spp.*. *SN Appl. Sci.* 2, 1922. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03667-1>

Rasel Das, Tom Lindström, Priyanka R. Sharma, Kai Chi, and Benjamin S. Hsiao. (2022). *Nanocellulose for sustainable water purification*. *Chemical Reviews*, 122 (9), 8936-9031. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00683

Reyes, G., King, W. T., Koso, T.V., Penttilä, A., Kosonen, H., Rojas, O.J. (2022). *Cellulose dissolution and gelation in NaOH(aq) under controlled CO<sub>2</sub> atmosphere: supramolecular structure and flow properties*. The Royal Society of Chemistry. Green Chem. 24 (20), 8029-8035. <http://dx.doi.org/10.1039/D2GC02916B>

Ríos-González, L.; Medina-Morales, M.; Rodríguez-De la Garza, J.; Romero-Galarza, A.; Dávila-Medina, D.; Morales-Martínez, T. (2021). *Comparison of dilute acid pretreatment of agave assisted by microwave versus ultrasound to enhance enzymatic hydrolysis*. Bioresource Technology, Volume 319, 124099. ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124099>

Rúa-Orozco, Dimas & Palacio, Jose & Lora, Electo & Venturini, Osvaldo & Barros, Regina. (2015). *Procesos biológicos de conversión*. Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad. Ed. 1, Cap. 4 (pp.123-164) <https://www.researchgate.net/publication/312535899> *Procesos biológicos de conversión*

Ruiz-Caldas, M.; Carlsson J.; Sadiktsis I.; Jaworski A.; Nilsson, U. and Aji P. M. (2022). *Cellulose Nanocrystals from Postconsumer Cotton and Blended Fabrics: A Study on Their Properties, Chemical Composition, and Process Efficiency*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10 (11), 3787-3798. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c00797

Sandoval, S., Otálora, J. s.f. *Microscopía de fuerza atómica: técnica, equipo y aplicaciones*. Revista Semilleros

Santoyo, F. (2019). *Deslignificación de residuos agroindustriales mediante el uso de Phanerochaete Chrysosporium recombinante para la obtención de nanocristales de celulosa*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Querétaro.

Shahriari Khalaji, M., Lugoloobi, I. (2020). *Biomedical Application of Cotton and Its Derivatives*. In: Wang, H., Memon, H. (eds) Cotton Science and Processing Technology. Textile Science and Clothing Technology. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-9169-3\\_16](https://doi.org/10.1007/978-981-15-9169-3_16)

*Técnicas de Caracterización, conceptos generales*, capítulo IV. s.f.

Thomas, B.; Raj, C.; Athira K. B.; Rubiyah M.; Joy, J.; Moores, A.; Drisko, L. and Clément Sanchez. (2018). *Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications*. Chemical Reviews, 118 (24), 11575-11625. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00627

*Tipos de microscopios*, PCE Instruments s.f. [www.pce-instruments.com/espanol](http://www.pce-instruments.com/espanol)

Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., Hamidon, T. S., Masruchin, N., Brosse, N., & Hussin, M. H. (2020). *Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications*. Frontiers in Chemistry, 8, 392.

Valladares-Cisneros, M. G., Valerio Cárdenas, C., de la Cruz Burelo, P., & Melgoza Alemán, R. M. (2018). Non-conventional absorbers: sustainable alternatives for wastewater treatment.

Revista Ingenierías Universidad De Medellín, 16(31), 55-73.  
<https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>

Vallejos, E., Area M. (2019). *Nanocelia: producción y usos de la celulosa nanofibrilada y microfibrilada*. 1ª. Ed. Universidad Nacional de Misiones. ISBN 978-950-766-140-2