

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Eder Uzziel Pulido Barragán, mayor de edad, con domicilio ubicado en Altamira Tamaulipas en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada NANOCELULOSA DE EUPHORBIA ANTISYPHILITICA (CANDELILLA) Y TYPHA DOMINGENSIS (TULE) POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y OXIDACIÓN MEDIADA POR TEMPO. COMPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se regirá por cláusulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada NANOCELULOSA DE EUPHORBIA ANTISYPHILITICA (CANDELILLA) Y TYPHA DOMINGENSIS (TULE) POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y OXIDACIÓN MEDIADA POR TEMPO. COMPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.


QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

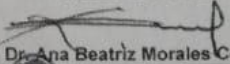
SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a los 26 días del mes de Noviembre de 2019.

Autor de la Tesis


Eder Uzziel Pulido Barragán
Indicar Nombre

Asesor de la Tesis


Dr. Ana Beatriz Morales Cepeda
Indicar Nombre

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

26 NOV 2019

RECIBIDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

**NANOCELULOSA DE EUPHORBIA ANTISYPHILITICA (CANDELILLA) Y
TYPHA DOMINGENSIS (TULE), POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y OXIDACIÓN
MEDIADA POR TEMPO. COMPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS
PROPIEDADES.**

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M.T.A. Eder Uzziel Pulido Barragán
D04070979

Director de Tesis
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda.

Co-director de tesis
Dr. Carlos Fernando Castro Guerrero

Cd. Madero, Tamaulipas

Noviembre 2019



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., **19 de Noviembre 2019**

OFICIO No.: U3.100/19
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

EDER UZZIEL PULIDO BARRAGÁN
NO. DE CONTROL D04070979
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de Grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| PRESIDENTE: | DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA |
| SECRETARIO: | DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO |
| VOCAL 1: | DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA |
| VOCAL 2: | DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA |
| VOCAL 3: | DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA |
| SUPLENTE: | DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA |
| DIRECTORA DE TESIS: | DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA |
| CO-DIRECTOR: | DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO |

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"NANOCELULOSA DE EUPHORBIA ANTISYPHILITICA (CANDELILLA) Y TYPHA DOMINGENSIS (TULE) POR HIDRÓLISIS ÁCIDA Y OXIDACIÓN MEDIADA POR TIEMPO. COMPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES"

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB-RDMO Jar



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: direccion@itcm.edu.mx
www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios por darme el regalo de la vida, de su bendición y de su infinito amor.

A mi familia, a mi esposa por haberme apoyado durante toda esta travesía, ser parte importante de este proyecto profesional, haber estado conmigo, escuchándome, aconsejándome y disfrutando de todas las experiencias que hemos podido vivir, especialmente por regalarme lo más preciado que pudiera yo tener, nuestra hija, Janelle.

A mi asesora Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, por confiar en mí desde un inicio para formar parte de este proyecto, y ser una verdadera guía y apoyo en todos los sentidos. A mi asesor el Dr. Carlos Castro por su amistad, amabilidad, enseñanzas y consejos.

Al Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) por la beca Research Grants con la cual tuve la oportunidad de realizar una estancia de investigación en Alemania.

Al Prof. Dr. Thomas Heinze por recibirme y permitirme formar parte de su grupo de investigación en el Centre of Excellence for Polysaccharide Research en Friedrich Schiller Universität Jena, en Jena, Alemania, por todo su apoyo, consejos y recomendaciones. Al Dr. Andreas Koschella por su ayuda en todos los sentidos, por abrirme las puertas de su casa, por ser un mentor y a la vez un amigo.

Al gobierno del estado de Tamaulipas, a la Secretaría de Educación y a la Universidad Politécnica de Altamira por el permiso y apoyo para estudiar el Doctorado en Ciencias en Materiales y desarrollar la estancia de investigación en Alemania.

A todas las instituciones y/o empresas que directa o indirectamente apoyaron para la realización de este proyecto, Universidad Politécnica de Altamira, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN Unidad Altamira, Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, Instituto de Energías Renovables de la UNAM, Multiceras S.A. DE C.V., Friedrich Schiller Universität Jena, Jena Center of Soft Matter, Thüringisches Institut für Textil und Kunststoff-Forschung y por supuesto TecNM por financiar el proyecto 6442.18-P.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	MARCO TEÓRICO.....	4
2.1	CELULOSA.....	4
2.1.1	Hemicelulosa y lignina	6
2.1.2	Estructura y propiedades de la Celulosa	6
2.2	NANOCELULOSA.....	8
2.3	MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA.....	11
2.3.1	Hidrólisis ácida	12
2.3.2	TEMPO (Oxidación mediada por TEMPO 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxil)	14
2.4	FUENTES DE CELULOSA.....	15
2.4.1	Tule (<i>Typha Domingensis</i>).....	15
2.4.2	Candelilla (<i>Euphorbia Antisyphilitica</i>).....	17
2.5	APLICACIONES DE LA NANOCELULOSA.....	18
3.	METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.....	26
3.1	OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CELULOSA.....	28
3.1.1	Recolección/obtención de tule y candelilla	28
3.1.2	Extracción de celulosa	28
3.1.3	Blanqueamiento.....	30
3.1.4	Hidrólisis ácida.....	30
3.1.5	Oxidación mediada por TEMPO.....	32
3.2	CARACTERIZACIONES DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS.....	34
3.2.1	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	34
3.2.2	Difracción de Rayos X (XRD)	35

3.2.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	37
3.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	38
3.2.5	Titulación conductimétrica.....	40
4.	RESULTADOS.....	43
4.1	RESULTADOS DE <i>TYPHA DOMINGENSIS</i>	45
4.1.1	Difracción de Rayos X.....	45
4.1.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	46
4.1.3	Análisis Termogravimétrico.....	47
4.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido	50
4.1.5	Propiedades químicas y estructurales de nanocristales de <i>Typha Domingensis</i> con diferentes pretratamientos.....	56
4.2	RESULTADOS DE <i>EUPHORBIA ANTISYPHILITICA</i>	61
4.2.1	Difracción de Rayos X.....	61
4.2.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	62
4.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido	65
4.2.5	Propiedades estructurales, químicas y térmicas de nanocristales de <i>Euphorbia Antisyphilitica</i>	69
4.2.6	Titulación conductimétrica.....	71
	CONCLUSIONES.....	72
	REFERENCIAS.....	75

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Arreglo espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la pared celular [6].	4
Figura 2. Representación esquemática de la celulosa [9].	5
Figura 3. Esquema de regiones y moléculas de celulosa [2].	7
Figura 4. Estructura de la celulosa I β , a) proyección de la celda unitaria, b) proyección paralela al plano ab de la celda unitaria	8
Figura 5. Métodos de obtención de nanocelulosa	11
Figura 6. Estructura química del TEMPO.	14
Figura 7. <i>Typha domingensis</i> e invasión en laguna, Altamira, Tamaulipas	16
Figura 8. Planta de candelilla (<i>Euphorbia antisyphilitica</i>).	18
Figura 9. Colaboración Ford-Coca Cola, para equipar vehículos con asientos de tela derivada de PET reciclado.	20
Figura 10. Aplicaciones de nanocelulosa, a) excipientes, b) filtros/membranas, c) pantallas flexibles y d) monitores OLED.	21
Figura 11. Diagrama de flujo de la obtención de nanocelulosa	26
Figura 12. Representación esquemática de reactor Batch utilizado.	29
Figura 13. Muestra de celulosa blanqueada a) liofilizada y b) triturada	31
Figura 14. FTIR/ATR Thermo Scientific Nicolet iS5.	34
Figura 15. Difractómetro D8 Brucker Advance.	35
Figura 16. Difractograma de celulosa I, II y III [87].	36
Figura 17. Analizador termogravimétrico TA Instruments 2050.	37
Figura 18. Curvas TGA y DG de celulosa I, II y III [87].	38
Figura 19. Microscopio electrónico de barrido SEM, Carl Zeiss EVO 15	39
Figura 20. Gráfica de titulación conductimétrica.	40
Figura 21. Equipo SI Analytix Tritoline 7800	42
Figura 22. Evolución de la coloración de las fibras	43
Figura 23. Solución de nanocristales en sonicación	44
Figura 24. Difractograma de fibras <i>Typha domingensis</i> (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).	46
Figura 25. Espectro FTIR de <i>Typha domingensis</i> (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).	47

Figura 26. Curvas TGA de Typha Domingensis (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).	48
Figura 27. DG de fibras de Typha domingensis (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).	49
Figura 28. SEM de fibras de Typha domingensis cruda y seca (sA).	50
Figura 29. SEM de celulosa de Typha domingensis (sB).	51
Figura 30. SEM celulosa blanqueada de Typha domingensis	52
Figura 31. Diámetros y varianza de fibras analizadas	53
Figura 32. SEM de CNC's de Typha Domingensis (sD).	54
Figura 33. Histograma de diametro y longitud de CNC's	55
Figura 34. a) DRX y b) FTIR de CNC's de Typha Domingensis con diferentes pretratamientos	57
Figura 35. Comparación morfológica de CNC's de Typha Domingensis a) y b) muestra triturada, c) y d) muestra liofilizada	59
Figura 36. Tamaños promedio e histograma de distribución de CNC's de Typha Domingensis con diferentes pretratamientos	60
Figura 37. Difractograma de bagazo de Euphorbia Antisyphilitica (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).	62
Figura 38. Espectro FTIR de bagazo de Euphorbia Antisyphilitica (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).	63
Figura 39. Curvas TGA y DG de bagazo de Euphorbia Antisyphilitica (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).	64
Figura 40. Microscopía electrónica de barrido de bagazo a) Euphorbia Antisyphilitica (CBF), b) celulosa (CC) y c) celulosa blanqueada (BC).	66
Figura 41. Microscopía electrónica de barrido de CBF con "nano-ramificaciones"	67
Figura 42. Microscopía electrónica de barrido a) y b) CNCH, c) y d) CNCT.	68
Figura 43. Histograma de distribución de diámetro y longitud de muestras CNC _H y CNC _T	68
Figura 44. a) DRX, b) FTIR, c) TGA y d) DG de CNC _H y CNC _T	70
Figura 45. Titulación conductimétrica de CNC _T y CNC _H	71

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Clasificación de fuentes de nanocelulosa.....	10
Tabla 2. Condiciones de hidrólisis ácida a partir de ácido sulfúrico.....	13
Tabla 3. Dimensiones de CNCs de diversas fuentes.....	13
Tabla 4. Materiales utilizados para la obtención de nanocelulosa.....	27
Tabla 5. Equipos utilizados para la obtención y caracterización de CNC's.....	27
Tabla 6. Código de identificación de las muestras.....	43
Tabla 7. Análisis de tamaño de cristal, índice de cristalinidad, degradación térmica inicial, residuos a 600 °C y diámetro promedio de fibras.....	56

1. INTRODUCCIÓN.

La celulosa es la molécula orgánica más abundante del planeta, ya que en conjunto con la hemicelulosa y lignina, forman la mayor parte de la biomasa terrestre. Sólo la celulosa representa aproximadamente el 30 % de las plantas y puede ser regenerada a través de la fotosíntesis.

La celulosa puede ser extraída de todo tipo de plantas (incluyendo madera), bacterias y tunicados, y ha sido usada en materiales para la construcción, industria automotriz, industria papelera, industria petroquímica, en la elaboración de películas plásticas, aislantes, estructuras aeroespaciales, pintura, componentes electrónicos, cosméticos, etc., desde hace más de 150 años.

El uso de nanomateriales provenientes de compuestos ligninocelulósicos, son considerados una alternativa bastante prometedora, a las fibras sintéticas convencionales, ya que cuentan con propiedades morfológicas, químicas, mecánicas, térmicas y ópticas bastante atractivas. La biodegradabilidad de este material, aunado al gran número de fuentes de los que pueden ser extraídos, vuelve a la nanocelulosa un material con mucho potencial para ser usado a una escala mayor y reducir el uso de polímeros provenientes de combustibles fósiles. Uno de los retos para ampliar y fomentar su aplicación, es mejorar la eficiencia en su proceso de extracción y purificación, con el objetivo de potencialmente alcanzar la viabilidad económica a nivel industrial.

La hidrólisis ácida ha sido uno de los principales métodos para la extracción de nanocristales de celulosa (CNC's). En esta reacción el ácido ataca la celulosa removiendo sus regiones amorfas, y las zonas cristalinas se mantienen ya que cuentan con una mayor resistencia a la hidrólisis. Los ácidos sulfúricos y clorhídricos son los más usados para hidrolizar la celulosa, pero no existe una concentración ideal para la extracción de CNC's, ya que esta depende de la fuente de la celulosa y del tipo de ácido a utilizar. En el caso del ácido sulfúrico se ha encontrado que una concentración adecuada para una gran cantidad de fuentes es alrededor de 60 % peso.

Otro método usado para la obtención de CNC's es la oxidación mediada por TEMPO (2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxi, radical libre, 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin 1-oxil), a través de este método es posible obtener CNC's completamente individualizados a partir de fibras de celulosa bajo condiciones acuosas.

En esta oxidación se promueve una conversión química selectiva de grupos hidroxilos, aldehídos, cetonas, y grupos carboxilos, manteniendo la morfología y cristalinidad de las fibras, en condiciones suaves (sin calor, sin adición de ácido).

El objetivo de este trabajo es obtener nanocristales de celulosa de diferentes fuentes, mediante las técnicas de hidrólisis ácida (ácido sulfúrico), con dos diferentes pretratamientos, y oxidación mediada por TEMPO, comparar entre sí, ambos pretratamientos y técnicas, así como el estudio de la evolución de las propiedades, químicas, morfológicas, térmicas y estructurales, de la celulosa, durante todos los procesos aplicados. Para ello se seleccionaron dos diferentes fuentes, *Typha domingensis*, conocido como tule en países de habla hispana, y *Euphorbia antisyphilitica*, conocida como candelilla.

La especie *Typha*, es una macrófita acuática, la cual es uno de los principales componentes de humedales, lagunas y lagos, la cual cumple una función dual; son esenciales para el ecosistema porque purifican el agua contaminada, pero en algunas regiones han llegado a convertirse en invasores dominantes del manto acuífero. *Typha domingensis* es considerada por la SEMARNAT (Secretaría de Marina y Recursos Naturales) una especie exótica invasora. Este problema se agudiza en puntos específicos con grandes cantidades de mantos acuíferos, como el sur de Tamaulipas, en donde esta planta se ha convertido en un problema grave ya que se encuentra presente, de manera invasiva en todos los cuerpos de agua de la zona, generando una biomasa incontrolable, con una alta tasa de crecimiento, rebasando los esfuerzos realizados por el gobierno para controlarlo.

La *Euphorbia antisyphilitica* es una planta desértica endémica del norte de México, sur de Estados Unidos y África. Esta planta es utilizada industrialmente para la extracción de cera, generando una gran cantidad de desechos (bagazo) tras su extracción. Este bagazo cuenta con un alto contenido de celulosa (45 %) tras la extracción de cera de manera industrial, lo cual representa casi un 50 % más de contenido celulósico que el promedio de las plantas, el cual ronda el 30 %.

Ambas fuentes presentan ventajas, *Typha domingensis* por ser una especie exótica invasora, y en caso de obtener buenas propiedades en los nanocristales de manera eficiente, sería beneficioso y ayudaría a darle un enfoque diferente al tratamiento recibidos a toda esta biomasa por parte del gobierno, ya que solo se draga y desecha en el mismo punto o se quema. En el caso de *Euphorbia antisyphilitica*, al trabajar

específicamente con el bagazo, y este ser un desecho industrial, se podría agregar valor a este subproducto, haciéndolo económicamente atractivo para la industria, ya que no se cuenta con ningún uso específico para este desecho tras la extracción.

Ambas fibras son analizadas y caracterizadas durante todo el proceso, desde la extracción de celulosa, hasta la obtención de los CNC´s, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), y microscopía electrónica de barrido (SEM). Identificando mediante estas técnicas, la presencia de los grupos funcionales, el índice de cristalinidad, tamaño de cristal, degradación térmica inicial, porcentaje de residuos a 600 °C, tamaño promedio y distribución de tamaños de fibras y CNC´s. En el caso de la *Euphorbia antisyphilitica*, también se analizó mediante titulación conductimétrica, para determinar la conductividad, y a partir de ella, obtener información acerca del porcentaje de contenido de grupos carboxilos y/o sulfuros, grado de oxidación y densidad de carga.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1 CELULOSA.

La celulosa es el biopolímero más abundante en el planeta, es considerado casi inagotable debido a que está presente en todo tipo de plantas ya que es el principal componente de las paredes celulares de las plantas [1]. Este material representa en promedio el 30 % de plantas, es regenerado mediante la fotosíntesis [2] y presenta una producción de biomasa de alrededor de 1.5×10^{12} toneladas anuales [3]. Las fibras y derivados a partir de la celulosa han sido usados desde más de 160 años en gran variedad de aplicaciones, productos y materiales [4] y actualmente tiene una gran proyección de mercado en las industrias automotriz, construcción, aeroespacial, textil, industrial, electrónica, farmacéutica, entre otras [5].

En 1838 el químico francés Anselme Payen descubrió la celulosa, determinando su fórmula molecular como $C_6H_{10}O_5$ mediante análisis elemental. Desde entonces han sido estudiados sus aspectos físicos y químicos por una gran variedad de científicos.

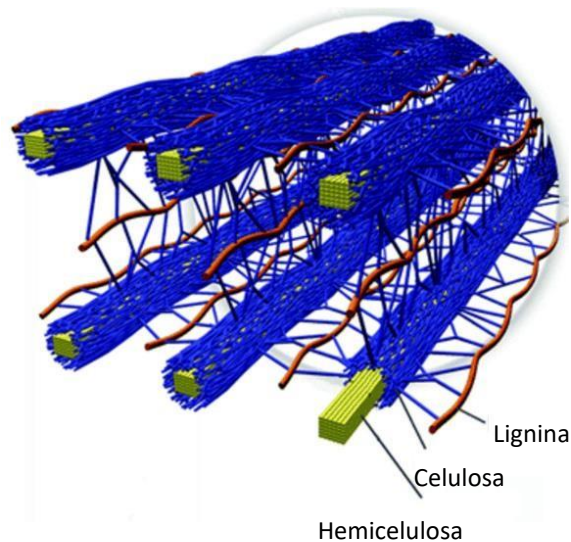


Figura 1. Arreglo espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la pared celular [6].

Las paredes celulares de las plantas se encuentran divididas en dos secciones principalmente, la pared celular primaria contiene una red irregular de microfibras de celulosa, las cuales se encuentran estrechamente empaquetadas [6]. La pared celular secundaria está compuesta de tres diferentes capas, S1 (capa externa), S2 (capa media) y S3 (capa interna). En donde la capa S2 es la más gruesa e importante para determinar las propiedades mecánicas [7].

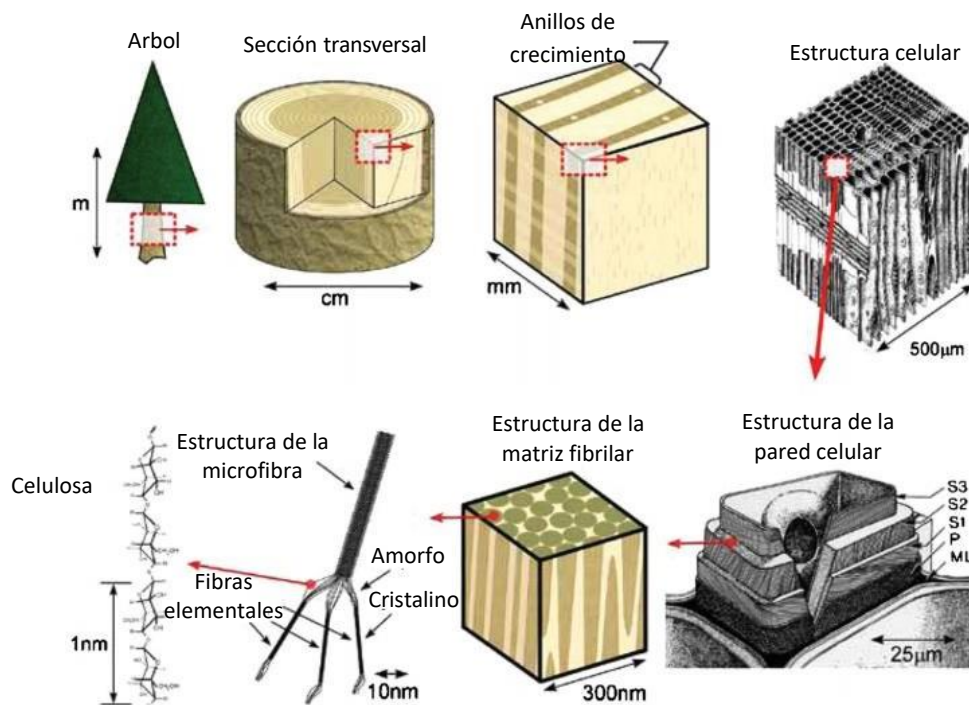


Figura 2. Representación esquemática de la celulosa [9].

La celulosa es un elemento de los compuestos lignocelulósicos, estos compuestos consisten principalmente de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina.

2.1.1 Hemicelulosa y lignina.

Tanto la hemicelulosa como la lignina, junto con la celulosa, constituyen la composición de cualquier tipo de fibra proveniente de plantas. Dependiendo del tipo de fibra la composición y la cantidad de cada uno de estos varía, generando de esta manera, propiedades diferentes en las fibras dependiendo de la fuente de la cual son obtenidas.

La lignina es un polímero hidrocarburo bastante complejo con componentes alifáticos y aromáticos, es completamente amorfo e hidrofóbico. Sus propiedades mecánicas son menores a las de la celulosa [8]. La cantidad de lignina en las plantas no depende únicamente de la fuente analizada, sino también de la ubicación de la misma, su edad y otras condiciones naturales, por lo que se puede presentar en un rango de 8 a 30 % acorde al método de Klason [9].

La hemicelulosa está compuesta por un grupo de polisacáridos (a excepción de la pectina) la cual se mantiene unida a la celulosa después haber removido la lignina [8]. Esta se diferencia de la celulosa en tres aspectos primordiales, contiene una gran variedad de unidades de azúcar, contiene una gran cantidad de ramificaciones en su cadena y el grado de polimerización llega a ser hasta 100 veces menor que en la celulosa [10][11].

2.1.2 Estructura y propiedades de la Celulosa.

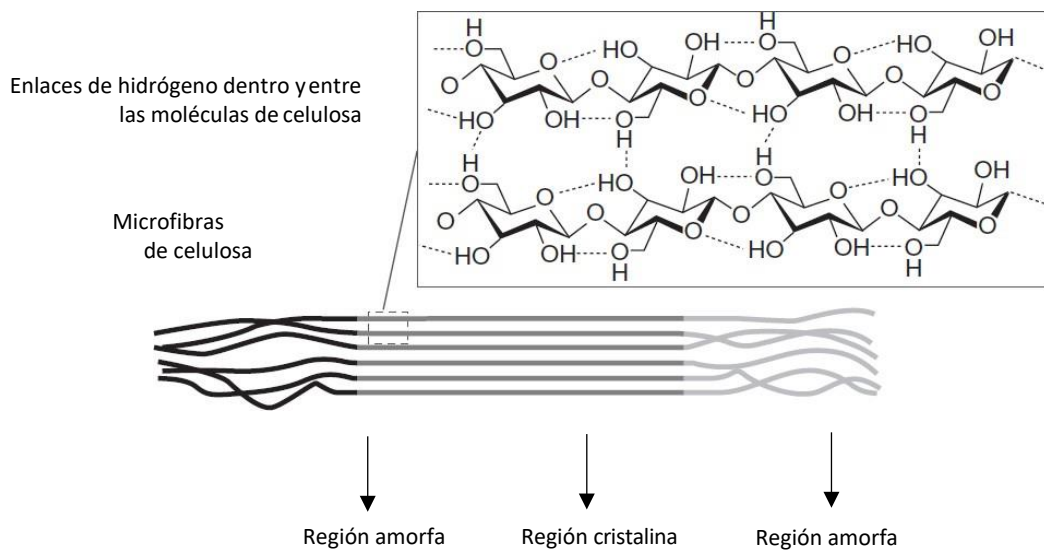
La celulosa, independientemente de cual sea la fuente de donde se obtenga, está compuesta por zonas amorfas y zonas ordenadas. En estas zonas ordenadas, las cadenas de celulosa se encuentran empaquetadas en forma de cristales, los cuales están ligados por enlaces y puentes de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno y la orientación molecular de la celulosa pueden variar ampliamente, lo que da lugar a celulosa polimorfa y a su vez diferentes alomorfos de esta.

Las propiedades mecánicas de las fibras naturales dependen del contenido de celulosa, del grado de polimerización y de la cristalinidad. El grado de polimerización depende de la fuente de donde son

obtenidas las fibras. Fibras con un alto contenido de celulosa y alto grado de polimerización exhiben una mayor resistencia a la tensión y módulo de ruptura [8].

Las fibras celulósicas cuentan con regiones amorfas y cristalinas con un alto grado de organización. El grado de cristalinidad depende del origen del material. Por ello, el poder aislar las regiones cristalinas de los materiales celulósicos es de gran interés ya que genera viabilidad para la obtención de fibras naturales con mejores propiedades mecánicas y térmicas.

Existen seis polimorfos de celulosa: I, II, III_i, III_{ii}, IV_i, y IV_{ii}. La celulosa nativa pertenece a la estructura I, pero aún dentro de este tipo de estructuras se han encontrados pequeñas diferencias estructurales por lo que han designado como las alomorfos I α y I β . Estos dos tipos están presentes dependiendo de la fuente de la celulosa, I α se encuentra en la celulosa proveniente de algas y bacterias, y tanto I α como I β pueden presentarse en plantas [4].



[Figura 3. Esquema de regiones y moléculas de celulosa [2].

Las estructuras de la celulosa I α y I β poseen configuraciones similares, pero difieren en los patrones generados por los puentes de hidrógeno, lo cual implica que tengan estructuras cristalinas distintas. La celulosa I α cuenta con una estructura triclinica (parámetros de red $a = 6.717 \text{ \AA}$, $b = 5.692 \text{ \AA}$, $c = 10.4 \text{ \AA}$ con $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$, $\gamma = 80.37^\circ$) conteniendo únicamente una cadena por celda unitaria, mientras

que la celulosa I β corresponde a una estructura monoclinica conteniendo dos cadenas de celulosa por celda unitaria (parámetros de red $a = 7.784 \text{ \AA}$, $b = 8.201 \text{ \AA}$, $c = 10.38 \text{ \AA}$ con $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 96.5^\circ$) [1] [4][2].

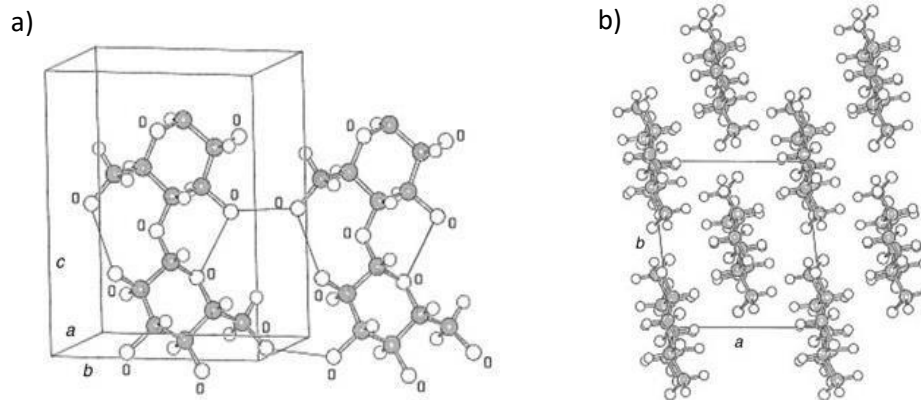


Figura 4. Estructura de la celulosa I β , a) proyección de la celda unitaria, b) proyección paralela al plano ab de la celda unitaria.

Las alomorfos de celulosa II y III cuentan también con una estructura triclinica, pero con una variación del ángulo γ , con 117.1° para celulosa I y 122.4° para celulosa II, pero con diferentes parámetros de red a, b, c, y con α y $\beta = 90^\circ$ debido al grupo espacial al que pertenecen. Mientras que la celulosa IV es la única que presenta una red ortorrómbica con $a = 8.01 \text{ \AA}$, $b = 8.12 \text{ \AA}$ y $c = 10.34 \text{ \AA}$ [12].

2.2 NANOCELULOSA.

El uso de nanotecnología y nanomateriales es cada vez más común en todo tipo de industrias, ya que presenta el potencial de mejorar las propiedades de una gran variedad de materiales, como propiedades térmicas, conductividad, eficiencia energética, propiedades mecánicas, entre otras. Aunado a esto, la aplicación de nanomateriales obtenidos de fuentes renovables genera un valor agregado, ya que estos

tienen el potencial de reducir materiales, consumo de energía, con un menor impacto al medio ambiente debido a que pueden llegar a reducir el tiempo de degradación de los materiales. Tal es el caso de las nanofibras derivadas de compuestos celulósicos, los cuales pueden llegar a: incrementar la resistencia a la tensión; disminuir el peso, mejorar propiedades aislantes de sonido, de oxígeno, de humedad, entre otras tantas, teniendo la ventaja de ser ópticamente transparente, biodegradable y renovable [5].

Los primeros reportes de obtención de nanocelulosa se remontan a finales de los años 40's e inicios de los 50's, en donde obtuvieron una suspensión coloidal de celulosa a partir de madera y seda, las cuales fueron aisladas con hidrólisis ácida variando la concentración de ácido sulfúrico y el tiempo de reacción. Mediante microscopía electrónica se analizaron los tamaños de las fibras, las cuales contaban con un diámetro aproximadamente de 7 nm y con longitudes entre 116 y 460 nm [13] [14].

A partir de entonces, se han desarrollado muchos trabajos en donde se han utilizados un gran tipo de plantas, bacterias, desechos agroindustriales, entre otros. De los cuales se han obtenido microcristales, "bigotes", nanocristales, nanopartículas y nanofibras. A todos estos se les ha nombrado nanocristales de celulosa (CNs).

Básicamente el proceso para obtener este material, es lograr aislar la parte cristalina presente en la celulosa, de sus regiones amorfas, obteniendo de esta manera, fibras con un alto grado de cristalinidad y dimensiones nanométricas.

Sin embargo, la nanocelulosa no solo ha sido usada con base en fibras, sino también como protección a termoplásticos en forma de película delgada logrando obtener mejoras en resistencia a la tensión y a la transmitancia y con una reducción a la transferencia de oxígeno y de vapor de agua [15].

Tabla 1. Clasificación de fuentes de nanocelulosa.

TIPO	FUENTE	AUTOR
Bacterias	Glucanocetobacter sucrofermetas	E. Liyaskina [16]
	Glucanocetobacter xylinus	Mahdie Salari [17]
Plantas	Fibra Alfa Marroquí	Youssef Benyousif [18]
	Capim Dourado	Siqueira Gilberto [19]
	Bagazo de caña	Mandal Arup [20]
	Cáscara de arroz	Castro Carlos [21]
	Cáscara de piña	Dai Hongjie [22]
	Corona de piña	Dos Santos Roni [23]
	Soya	Wang Linxiang [24]
	Sisal	Chand Navin [25]
	Cascara de avena	Paschoal Giovanni [26]
	Algodón	Teixeira Eliangela [27]
	Madera	Stephanie Beck [28]
	Nopal	Horacio Vieyra [29]
Desechos		Anuj Kumar [30]
		Fernandes Pereira [31]
	Bagazo de caña	Rahimi Kord [32]
		Arup Mandal [20]
		J. X. Sun [33]
	Residuos sólidos municipales	Maiju Hietala [34]
	Algodón	Shi Sheng [35]
Otros	MCC Sigma Aldrich	Valentini L. [36]
	MCC FMC Biopolymer	Ucar Nuray [37]

2.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA.

Existen una gran variedad de métodos para la obtención de nanocelulosa, los cuales se pueden dividir en: químicos, en donde a partir de una reacción con un precursor químico genera la separación de la celulosa; mecánicos, en el cual se utilizan presión o fricción para generar la separación; físico-mecánicos; biológicos, en el cual generan una degradación de la celulosa a partir de microorganismos; y métodos combinados. La Figura 5 desglosa a detalle los diferentes métodos de obtención de nanocelulosa.

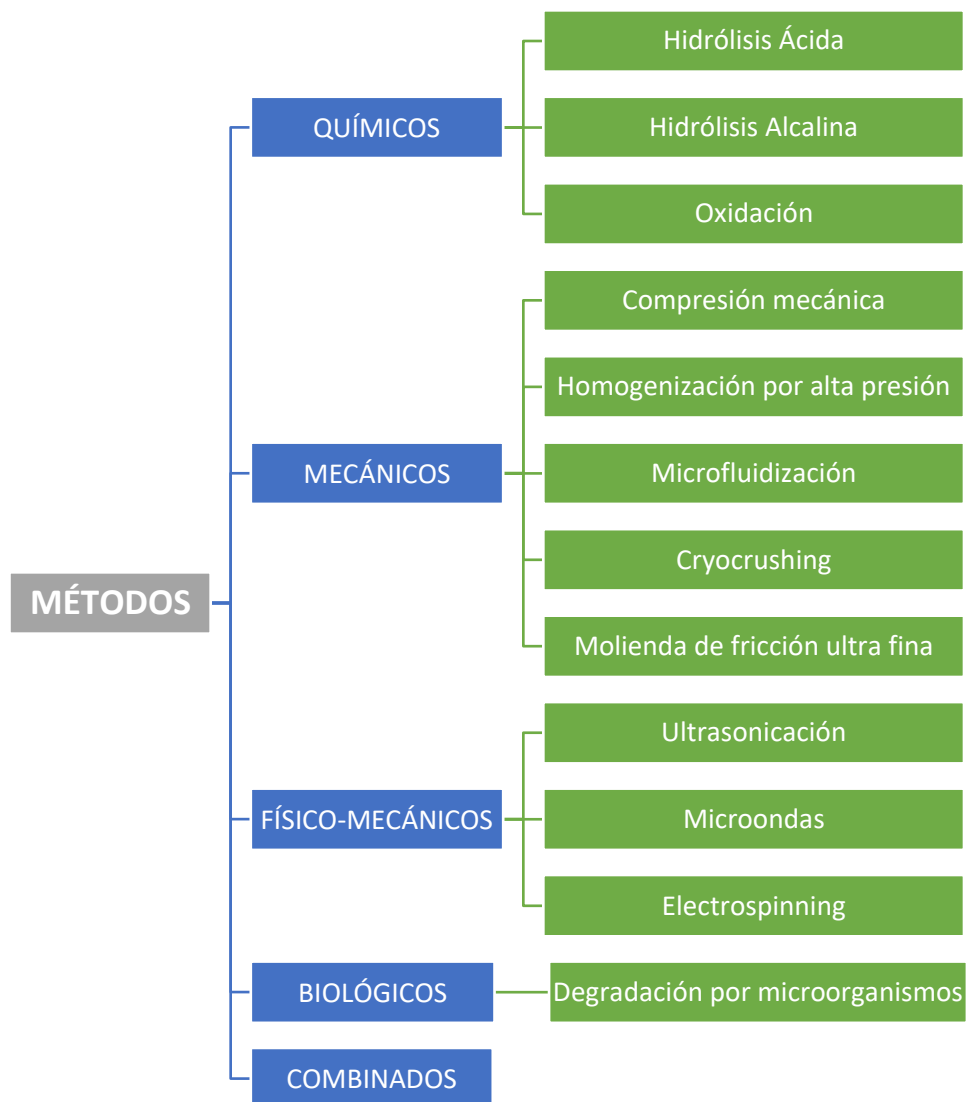


Figura 5. Métodos de obtención de nanocelulosa.

2.3.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida es el principal proceso para la obtención de nanofibras de celulosa. En este proceso, se rompe la estructura rígida de los materiales lignocelulósicos en donde los iones hidronio atacan los enlaces intra e intermoleculares de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Debido a este ataque generado por la solución ácida, las regiones amorfas de estos materiales son removidas, permaneciendo en su mayoría material con una mayor cristalinidad [38]. El ácido sulfúrico y el clorhídrico, son los más comúnmente usados para hidrolizar la celulosa, pero otros ácidos como el fosfórico y brómico también han sido usados. Las variables que determinan la morfología y dimensiones de las CNCs, aparte de evidentemente la fuente de la celulosa, son la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración del ácido. La concentración del ácido varía dependiendo de cuál es el usado para desarrollar la hidrólisis, en el caso del ácido sulfúrico, se ha encontrado en la literatura concentraciones desde 35 % [25] hasta el 65 % [19]. En la Tabla 1 se muestran a detalle diferentes condiciones usadas en la hidrólisis ácida con ácido sulfúrico así como la fuente de la celulosa utilizada.

Debido a que la composición de una misma planta varía dependiendo su entorno o inclusive la edad de la planta, es muy difícil obtener un tamaño o morfología específica aun usando el mismo ácido y las mismas condiciones durante la hidrólisis, tal es el caso del bagazo de caña [20] [39], en donde con condiciones similares se obtuvieron fibras del doble del tamaño. Evidentemente sucede lo mismo cuando se utilizan diferentes partes de una misma planta, como la cáscara y la corona de piña [22] [23]. Por tal motivo es difícil establecer condiciones idóneas para una planta en específico ya que requiere de una revisión bibliográfica de plantas similares e incluso modificar algunas variables al momento de la reacción cuando no ha sido una fuente de celulosa muy estudiada.

Una de las principales ventajas de usar ácido sulfúrico como agente hidrolizante, es que éste tiene la capacidad de generar grupos sulfatos en la superficie de los CNCs, a diferencia de otros tipos de ácidos como clorhídrico. Los CNCs-sulfatados llegan a ser considerados como un tipo de funcionalización debido a que por las cargas negativas generadas por los grupos sulfatos facilitan la dispersión en agua desionizada generando una solución con mayor estabilidad [40][41].

Tabla 2. Condiciones de hidrólisis ácida a partir de ácido sulfúrico.

Autor	Fuente	Concentración	Temperatura	Tiempo
Youssef Benyoussif [18]	Fibra Alfa Marroquí	64 %	45 °C	30 min
Siqueira Gilberto [19]	Capim Dourado	65 %	50 °C	60 min
Mandal Arup [20]	Bagazo de caña	60 %	50 °C	5 h
Castro Carlos [21]	Cáscara de arroz	64 %	45 °C	45 min
Dai Hongjie [22]	Cáscara de piña	64 %	50 °C	45 min
Dos Santos Roni [23]	Corona de piña	64 %	45 °C	60 min
Kumar Anuj [39]	Bagazo de caña	64 %	45 °C	60 min
Valentini L. [36]	MCC Sigma Aldrich	64 %	45 °C	30 min
Wang Linxiag [24]	Soya	3.2 M	40 °C	5 días
Chand Navin [25]	Sisal	35 %	55 °C	4 h
Ucar Nuray [37]	MCC FMC Biopolymer	N. E.	45 °C	130 min
Paschoal Giovanni [26]	Cáscara de avena	63.7 %	45 °C	60 min
Teixeira Eliangela [27]	Algodón	6.5 M	45 °C	75 min
Eder Pulido [42]	Typha Domingensis	50 %	45 °C	25 min

* MCC = Microcelulosa Cristalina (Comercial), N. E.= No específica.

Tabla 3. Dimensiones de CNCs de diversas fuentes.

Fuente	Longitud	Diámetro	Técnica
Bagazo de caña [20]	170 nm	25 nm	TEM
Bagazo de caña [39]	400 nm	40 nm	AFM
Cáscara de piña [22]	190 nm	15 nm	AFM
Corona de piña [23]	220 nm	5 nm	AFM
Capim Dourado [19]	300 nm	5 nm	SEM
Soya [24]	340 nm	60 nm	TEM
Cáscara de avena [26]	3 μm	85 nm	TEM
Algodón [27]	150 nm	12 nm	AFM

2.4 FUENTES DE CELULOSA.

Debido a que la celulosa es la molécula orgánica más abundante en la tierra, es bastante sencillo elegir una fuente para su extracción, ya que al estar presente en todo tipo de plantas e incluso en microorganismos como hongos y bacterias, se genera una gran opción de posibilidades técnica y económicamente viables, sin generar un impacto al medio ambiente.

En este trabajo de investigación se eligieron como fuente para extracción de celulosa al Tule (*Typha Domingensis*) y a la Candelilla (*Euphorbia Antisyphilitica*), puesto que es conocido el contenido de celulosa, e incluso se han obtenido nanocristales a partir de *Typha domingensis*, encontrando diferencias significativas dependiendo de la edad de la planta [47], y de igual manera el bagazo de *Euphorbia Antisyphilitica* ha sido investigado y usado como refuerzo de compósitos de polipropileno, en donde se ha determinado una composición química de 45 % de celulosa, 16 % de hemicelulosa y 37 % de lignina [48].

2.4.1 Tule (*Typha Domingensis*)

Typha Domingensis, también conocido como tule o southern cattail en países de habla inglesa, es una de las macrófitas más comunes en regiones con climas tropicales y cálidos, esta planta acuática entra en la categoría de plantas emergentes ya que cuenta con sus raíces en el fondo y el follaje emerge alcanzando una altura de hasta 2 metros con una típica flor puntiaguda en color café [49], es uno de los principales componentes en humedales, lagunas y lagos, pero se ha llegado a considerar una planta invasora problemática [50]. Esta planta lleva a cabo un doble rol en humedales: es esencial para el ecosistema porque ellas ayudan a purificar el agua contaminada, debido a la capacidad de absorción de metales que tienen, pero debido a la facilidad que tienen de adaptarse a diferentes ambientes y a que cuentan con una alta tasa de crecimiento, en muchas regiones se ha convertido en la flora dominante llegando a impedir el flujo del agua [51].



Figura 7. *Typha domingensis* e invasión en laguna, Altamira, Tamaulipas.

Los humedales son ecosistemas definidos como extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de agua, sean de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda 6 metros [52]. Este tipo de cuerpo de agua se considera de gran valor en las zonas que no cuentan con suficientes mantos acuíferos, debido a que suministran agua a las poblaciones y vidas silvestres.

Typha domingensis es considerada una de las especies exóticas invasoras de prioridad para México, ya que ésta llega a desplazar a la flora nativa provocando diferentes problemáticas como pérdida de la biodiversidad, alteración de la composición y estructura trófica, pérdida del agua por evapotranspiración, obstrucción de canales de riego, reducción de la calidad del agua, aumento en los sedimentos y problemas de eutrofización [52]. El tule en México tiene presencia en más de 22,000 lagunas, 2500 presas, 900 canales y 20 ríos, encontrándose presente en más del 22 % de los cuerpos de agua en el año 2000. Una de las maneras en las que se llega a impedir el desarrollo de esta especie es realizar taludes más pronunciados, ya que solo crecen en agua superficial, entre 50 y 100 cm de profundidad [53] .

Debido a que el tule presente en la zona sur de Tamaulipas cuenta con un contenido de celulosa de alrededor del 40 % [54], y tiene presencia en la mayoría de los cuerpos acuíferos de la zona, presenta una opción viable para la obtención de nanocelulosa a partir de esta macrófita.

2.4.2 Candelilla (*Euphorbia Antisyphilitica*)

La candelilla, cuyo nombre científico es *Euphorbia antisyphilitica*, es una planta desértica endémica del norte de México, sur de Estados Unidos y África. Esta planta está constituida por una gran cantidad de tallos (sin hojas) completamente rígidos densamente agrupados, recubiertos de cera, de un grosor menor a un centímetro que llegan a alcanzar un metro de altura [55].

Se han desarrollado trabajos de investigación en donde han estudiado la morfología de las fibras provenientes de la *Euphorbia antisyphilitica* mediante microscopía electrónica de barrido, a partir de esta técnica se pudo distinguir las diversas capas que componen a este tipo de fibras, teniendo una superficie cuticular de 491 nm, una matriz polimérica de 127 nm, una capa de lignina de 261 μm , una capa de floema de 578 μm y una de xilema de 1.62 mm [56].

El principal uso de esta planta es para la extracción de cera, la cual se ha comercializado desde inicios del siglo XX, y la principal técnica consiste en la ebullición de la planta en una solución agua – ácido sulfúrico. Este método ocasiona que la cera se funda y por decantación la cera flota como espuma, a su vez, el ácido sulfúrico evita que la cera se adhiera a las impurezas y forme una emulsión [57]. La cera de candelilla es usada en la industria alimenticia, como recubrimiento comestible de frutas para alargar su vida de anaquel [58], obteniendo un recubrimiento altamente efectivo, mejorando ciertos parámetros fisicoquímicos a los que son sometidas las frutas, como lo son la luminosidad, pérdida de peso, contenido de sólidos, firmeza y actividad acuosa, mejorando las características necesarias para cada uno de estos parámetros, prolongando así la vida de frutas como el aguacate, lo cual ha sido un factor importante para aumentar la exportación, principalmente a países europeos. De igual manera es utilizado en aplicaciones terapéuticas y ornamentales.

A su vez, solo en el norte de México, la extracción de candelilla de cera genera anualmente más de 140 toneladas de desechos. Debido al gran volumen de desperdicios generados, diversos trabajos se han realizado para obtener ácido elágico a partir de estos residuos [59].

Ya que existe una gran cantidad de residuos de candelilla y que después de la extracción de la cera de esta planta tiene un contenido de celulosa del 45 % [48], resulta técnica y económicamente viable utilizar el residuo industrial de esta planta para la obtención de nanocelulosa, debido sería agregar valor a la planta al reutilizar el desecho y el hecho de utilizar una solución con ácido sulfúrico para la extracción de la cera, puede llegar a presentar una ayuda significativa en el proceso de deslignificación y separación de las partes amorfas pertenecientes en la celulosa, lo que, en teoría, haría más eficiente y económica la obtención de las nanofibras.



Figura 8. Planta de candelilla (*Euphorbia antisyphilitica*).

2.5 APLICACIONES DE LA NANOCELULOSA.

En la actualidad, la selección de un material es un proceso vital dentro del diseño e ingeniería para poder obtener un producto final exitoso. La industria automotriz es un buen ejemplo de esto, puesto que no basta con tener un material que cuente con buenas propiedades mecánicas, ya que a la vez se busca que sea agradable a la vista, tenga buena sensación al tacto, su costo sea el menor posible y que ocasione el menor impacto ambiental.

Los polímeros reforzados con fibras naturales se han convertido en materiales con un alto valor para este tipo de industria. Algunas de las razones han sido el énfasis de nuevas regulaciones ambientales por parte de los gobiernos, por conceptos de sustentabilidad, crecimiento ecológico, aspectos sociales, económicos y evidentemente para reducir el consumo de productos provenientes de combustibles fósiles. A través de la experimentación se ha logrado que los polímeros reforzados con fibras naturales logren igualar o incluso superar propiedades como densidad, conductividad térmica, elongación, módulo de elasticidad, que los materiales usados convencionalmente en la mayoría de los automóviles, lo que hace bastante atractivo el uso de este tipo de fibras [37].

La empresa Ford Motor Company ha sido una de las pioneras en el uso de este tipo de materiales, esta empresa utiliza materiales alternativos en 25 modelos comerciales (Fiesta, Mustang, F-150, Taurus, etc.). Ford ha desarrollado un proceso en el cual utiliza materiales como pantalones de mezclilla desechados, botellas desechables de PET (tereftalato de polietileno) y semillas de soya, para fabricar asientos, molduras y alfombras. Esta empresa fue la primera automotriz en incorporar en 2007 en uno de sus autos más emblemáticos (Mustang) un hule espume hecho a base de semilla de soya, en lugar del tradicional poliuretano. En la actualidad, cada vehículo consume en promedio 39 botellas de PET, dos pantalones de mezclilla y más de 30,000 semillas de soya. Al usar semillas de soya para hacer cojines, Ford deja de consumir alrededor de 2,500 toneladas métricas de petróleo al año. Ford también usa fibras derivadas de una planta similar al algodón y de cáscara de arroz, al mismo tiempo de seguir adelante con investigaciones para el uso de una mayor cantidad de fibras naturales para sustituir diversos tipos de resinas y resinas sintéticas, lo cual ha generado un ahorro de más de 187 millones de dólares anualmente [60].



Figura 9. Colaboración Ford-Coca Cola, para equipar vehículos con asientos de tela derivada de PET reciclado.

El impacto que genera el uso de fibras naturales, en especial de fibras nanocelulósicas, se extiende mucho más allá de la industria automotriz. En la industria de la construcción se ha reforzado el concreto con una combinación de nanocelulosa y microcelulosa para incrementar la dureza, logrando obtener una resistencia 50% mayor con la adición de 3 % fibra [61], de la misma manera se ha utilizado para el desarrollo de aislamiento térmico y sonoro [62]. Materiales nanocelulósicos también han sido usados para reemplazar materiales basados en poliestireno para empaquetar y embalar, con esto se ha sustituido el uso de un polímero producido a partir de combustibles fósiles por uno material renovable con un significativo peso menor [63], mejorando las propiedades mecánicas [64]. También han sido utilizados y han sido considerados ideales como refuerzo para el papel, disminuyendo el peso y aumentando su resistencia [65].

Materiales nanocelulosicos también han sido usados como modificadores de viscosidad, agentes gelantes, agentes espumantes y de enlace [66]. Así como en el proceso de purificación de agua, específicamente en los filtros membranas y materiales adsorbentes [67]. En la industria de los cosméticos, como agente hidratante y modificador reológico no alergénico [68]. De igual manera la industria farmacéutica ha usado este tipo de materiales como portadores de droga presentando una buena biocompatibilidad, y biodegradabilidad [69].

Las nanofibras de celulosa también han sido usadas para el desarrollo de pantallas flexibles [70]. De igual manera se ha aprovechado de las propiedades ópticas y la transparencia, para la fabricación del sustrato de pantallas de diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). La empresa LG ha sido de las pioneras a nivel mundial en el uso de esta tecnología en sus pantallas, logrando una calidad visual y contraste de imagen superior a cualquier otra tecnología usada en pantallas.



Figura 10. Aplicaciones de nanocelulosa, a) excipientes, b) filtros/membranas, c) pantallas flexibles y d) monitores OLED.

Sin embargo, a pesar del gran campo de aplicación de este tipo de materiales, la industria polimérica ha sido la más desarrollada en la incorporación de compuestos nanocelulósicos. En los últimos años, han sido utilizadas una gran cantidad nanofibras de diferentes fuentes como refuerzo a diferentes matrices poliméricas para incrementar propiedades mecánicas, encontrando también modificaciones significativas en las propiedades térmicas.

El tamaño de las fibras ligninocelulósicas tiene gran influencia en las propiedades mecánicas de la matriz reforzada, tal como lo demuestra Merkel [71], en donde al polietileno de alta densidad (HDPE)

de la empresa Sabic, le añadió fibras de cáñamo (*cannabis sativa*) trituradas en un molino convencional, al mismo tiempo desarrolló compósitos de HDPE con micro/nanofibras de la misma fuente para después ensayarlos y así determinar la resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y elongación hasta ruptura. En todos los ensayos se presentaron cambios significativos entre la muestra de HDPE y las muestras reforzadas con fibras de cáñamo y con micro/nano fibras, ya que pasó de tener 21.4 MPa la probeta de HDPE, a alcanzar 24.7 MPa y hasta 36.3 MPa, en ensayos de tensión, para las muestras reforzadas con fibras y micro/nanofibras, respectivamente, representando aumentos de 15 y 69 %. Un comportamiento similar se presentó en la elongación, ya que de alcanzar 735 MPa, llegó a 2,216 y 2,970 MPa, para fibras y micro/nano fibras. Sólo en el módulo de elasticidad no se presentó este mismo patrón, dado que la muestra de HDPE alcanzó una elasticidad de 105 %, la muestra reforzada con fibras se redujo a un 2.9 % pero con las micro/nano fibras se presentó una elasticidad del 3.6 %. Los compósitos reforzados tenían una cantidad de 30 % peso de fibras y/o micro/nanofibras.

Otro de los factores que influyen en el comportamiento mecánico, además del tamaño de fibra, es la cantidad añadida, como lo muestra Siqueira y colaboradores, ya que obtuvieron nanofibras de Capim Dourado (*Syngonanthus nitens*), las cuales fueron utilizadas como refuerzo al caucho natural proporcionado por la compañía Michellin. En la preparación de los compósitos se añadieron diferentes porcentajes hasta llegar al 10%, dichos compuestos fueron ensayados en pruebas de tensión logrando aumentar de 0.6 ± 0.1 MPa para las probetas de caucho natural, hasta 7.2 ± 0.55 MPa cuando tiene 10 % peso de nanofibras, y reduciendo la deformación de 464.5 ± 125.4 % al 51.9 ± 16.7 % respectivamente [19].

Resultados similares se presentaron en la adición de nanofibras de sisal al polietileno de baja densidad (LDPE), al polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y al polipropileno (PP) aumentando en resistencia a la tensión y disminuyendo la elongación [25].

Otra de las ventajas presentadas para este tipo de fibras ligninocelulósicas es que llegan a tener una mayor biocompatibilidad que las fibras sintéticas, lo que facilita su uso en aplicaciones médicas, ya que

se han llegado a desarrollar válvulas de corazón e injertos vasculares de poliuretano reforzado con nanofibras de corona de piña [72].

No solo se usa nanocelulosa a partir de compuestos ligninocelulósicos, ya que hay empresas que manejan celulosa comercial, conocida como microcelulosa cristalina (MCC), este tipo de celulosa produce comportamientos similares, como fue demostrado por Ucar y colaboradores [37], en donde compósitos de PP fueron reforzados con diferentes porcentajes de nanocelulosa obtenida a partir de MCC. Dichos compósitos fueron sometidos a pruebas de Análisis Dinámico Mecánico (DMA), llegando a tener un aumento del 19 % en el módulo de almacenamiento del compósito con 15 % de nanofibras con respecto al testigo de PP, y con una reducción del 24 % del PP al 2 % para el reforzado con nanocelulosa.

La industria automotriz es quizás la que más ha impulsado el uso de biomateriales comercialmente, ya que en la actualidad el uso de polímeros reforzados a partir de fibras naturales es una práctica común para compañías como Audi, BMW, Chrysler, Fiat, Ford, General Motors, Honda, Mazda, Mercedes Benz, Opel, Peugeot, Renault, Toyota, Volkswagen y Volvo [73]. El uso de estos compuestos se encuentra comúnmente en paneles de puertas, respaldo de asientos, tableros, molduras, alfombras, aislantes térmicos y acústicos, entre otros. La aplicación de estos componentes ha generado ventajas como el mejoramiento de las propiedades mecánicas, reducción de peso, lo que a su vez genera una disminución en el consumo de combustible, ha bajado el costo de producción, aumentado el nivel de seguridad de los pasajeros y la biodegradabilidad de estos componentes [74].

Recientemente han sido reportados muchos avances en el desarrollo y preparación de dispositivos electrónicos flexibles, a bajo costo, con un peso bajo, inertes, reciclables y con buenas propiedades mecánicas en comparación con los dispositivos basados en silicón o plástico. Con el objetivo de desplazar este tipo de materiales, la nanocelulosa se ha presentado como una alternativa bastante atractiva para el desarrollo de la siguiente generación de dispositivos electrónicos “verdes”.

Las ventajas que se llegan a obtener realizando compósitos con nanocelulosa no se limitan a propiedades mecánicas y térmicas, ya que incluso se ha aplicado con el objetivo de aumentar

propiedades eléctricas o electroquímicas. Tal es el caso de Wu et al [75], en donde realizó electrodos de hidróxido/polianilina/celulosa bacterial, con doble capa metálica de Ni – Co, obteniendo electrodos altamente flexibles con alta capacitancia, densidad de energía y una sobresaliente estabilidad cíclica, incluso después de 5,000 ciclos.

Debido a la creciente demanda de consumibles electrónicos y vehículos híbridos capaces de liberar una alta cantidad de energía en pulsos cortos presentando una larga vida, específicamente el interés se ha enfocado en el desarrollo de supercapacitores, una serie de investigadores se ha esforzado por desarrollar nanocompósitos de polypyrrol (PPy)/ CNC's/Poly N-vinilpyrrolidon (PVP), para aplicaciones conductivas, debido a su abundancia, bajo peso, propiedades mecánicas, biodegradabilidad, bajo costo y, dependiendo del método de obtención o funcionalización, su alto contenido de grupos hidroxilos. Alcanzando una conductividad sobresaliente en los compósitos PPy/PVP/CNC sintetizados con 10 % PVP en relación a la masa de CNC's [76]

De la misma manera se ha estudiado el desarrollo de electrodos conductivos a partir de nanocelulosa y polypyrrol (PPy), para aplicaciones en dispositivos almacenadores de energía basados en un no metal, así como la influencia de la nanocelulosa en las propiedades mecánicas y electroquímicas en este tipo de electrodos [77]. Los compuestos PPy/NC exhiben una buena electroactividad, la cual depende directamente en la porosidad de la muestra, presentando una buena capacidad de carga determinado a partir de voltametría cíclica.

El desarrollo de productos emergentes como dispositivos fotovoltaicos ha requerido la combinación de una gran variedades de novedosos materiales que al mismo tiempo no presenten un impacto al medio ambiente. Uno de esos materiales ha sido la combinación de nanocristales de celulosa/nanotabletas de grafeno en forma de película delgada [36]. Realizando películas transparentes y conductivas de GNPs/CNC para ser integradas en celdas solares poliméricas. Estas muestras presentaron, además de la transparencia, una superficie con baja rugosidad, lo cual es muy importante para este tipo de celdas solares. Estas características, aunada a la conductividad eléctrica de los compósitos, posicionan al GNPs/CNCs como un componente atractivo para dispositivos optoelectrónicos.

Debido a todas las propiedades de los nanocristales de celulosa, que ya han sido mencionadas, es potencialmente usable en dispositivos que requieren una respuesta piezoeléctrica, como sensores, actuadores, dispositivos biomédicos, entre otros.

A través de la microscopía de fuerza atómica conductiva, midiendo la altura de la deflexión, ha sido posible monitorear la respuesta piezoeléctrica de películas de CNC's [78]. Quedando demostrado la relación existente entre la alineación de los nanocristales y la respuesta piezoeléctrica, en donde a mayor grado de alineación u orden, mayor respuesta, presentando en este caso 2.10 \AA/V para la película con un grado de alineación del 88 %. La identificación detallada del mecanismo que describe el efecto piezoeléctrico va más allá de solo el grado de alineación de los nanocristales, ya que también es asociada la orientación dipolar y al grado de cristalinidad de la muestra.

Probablemente, esta sea el área con mayor potencial a futuro, ya que ha sido demostrada la aplicación de tanto nanocristales de celulosa, como de celulosa nanofibrilada (NFC) y nanocelulosa bacterial (BNC), en aplicaciones relacionadas con conductividad como dispositivos electroquímicos, sensores touch, celdas solares, transistores, diodos orgánicos emisores de luz, etc.

3. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.

El proceso general de recolección, extracción de celulosa, obtención de nanocelulosa, y caracterización se muestra en el diagrama de flujo presentado en la Figura 11. Se realizaron las caracterizaciones de Difracción de Rayos-X, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Análisis Termogravimétrico y Microscopía Electrónica de Barrido, a la planta cruda completamente seca, a la celulosa después del tratamiento alcalino, a la celulosa blanqueada y a los CNCs después de la sonicación, esto con el fin de analizar la evolución de las propiedades tras los tratamientos recibidos. El procesamiento y análisis de las gráficas obtenidas del DRX, FTIR, y TGA fueron realizadas mediante el software OriginPro 8. A través del software ImageJ las micrografías obtenidas por SEM son analizadas para medir la longitud y diámetro de los nanocristales después de la sonicación.

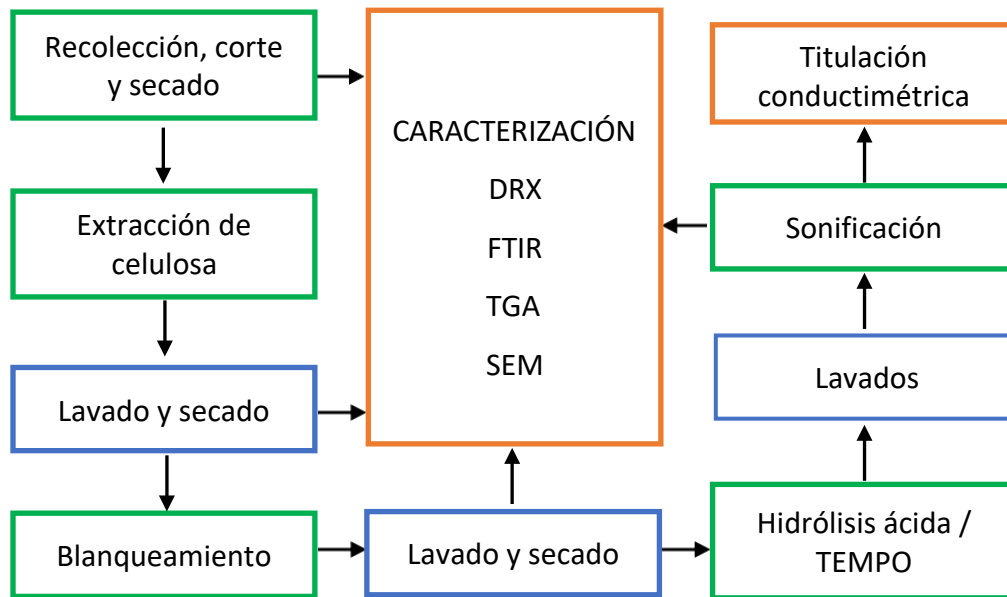


Figura 11. Diagrama de flujo de la obtención de nanocelulosa.

Las siguientes tablas muestran los materiales y reactivos utilizados (Tabla 3) en cada uno de los procesos realizados para la obtención de nanocelulosa, y los equipos utilizados (Tabla 4).

Tabla 4. Materiales utilizados para la obtención de nanocelulosa.

Proceso	Nombre	Características	Marca
Extracción de celulosa	Hidróxido de Sodio	Pellets, Pureza 99%	Emsure
	Antroquinona	Polvo, Pureza 90%	Aldrich
	Tolueno ACS	Pureza 99.5%	Fermont
	Etanol ACS	Pureza 99%	Fermont
Blanqueamiento	Hipoclorito de Sodio	Pureza 90%	Analytyka
Hidrólisis acida	Ácido Clorhídrico	Pureza 37.4%	Fermont
	Ácido Sulfúrico	Pureza 98 – 99%	Fermont
Oxidación mediada por TEMPO	Bromuro de sodio 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxil	Pureza 98 %	SigmaAldrich

Tabla 5. Equipos utilizados para la obtención y caracterización de CNC's.

Proceso	Equipo
Extracción de celulosa	Parr, Reactor de banco tipo "Batch"
Centrifugado	Thermo Fischer Scientific, Sorvall Legend X1
Sonificación	Hielscher, UP200Ht 200W
Difracción de Rayos-X	Bruker, D8 Advance
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier / ATR	Perkin-Elmer, Spectrum 100 / Thermo Scientific Nicolet iS5
Análisis Termogravimétrico	TA Instruments, TGA 2050
Microscopía Electrónica de Barrido	Carl Zeiss, EVO 15
Microscopía de Fuerza Atómica	Surface Imaging Systems MOD-1

3.1 OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CELUOSA

3.1.1 Recolección/obtención de tule y candelilla

En el caso del tule fue recolectado en diversos puntos (lagunas y humedales) de la ciudad de Altamira, Tamaulipas, y secado a temperatura ambiente.

La empresa Multiceras S.A. de C.V. se dedica al diseño, manufactura y comercialización de ceras naturales, sintéticas, derivadas del petróleo y productos relacionados para usos industriales, siendo una de sus líneas la exportación de cera de candelilla [79]. Como se mencionó en la sección 2.4.2, la producción de cera a partir de candelilla genera una gran cantidad de desechos de la planta después de la extracción de la cera, tal es el caso de Multiceras S.A. de C.V., dicha empresa proporcionó la candelilla después de la extracción de cera y completamente seca.

Ambas plantas fueron trituradas en un molino de cuchillas.

Para ambas plantas, el tule de la zona sur de Tamaulipas y la candelilla después de la extracción de cera, ya se cuentan con los análisis de composición química, desarrollado por el grupo de investigación, por lo tanto no fue necesario volver a realizar estos análisis.

3.1.2 Extracción de celulosa

El principal proceso de deslignificación es a través de un tratamiento alcalino. Este proceso se llevó a cabo en un reactor tipo Batch, en el que se lleva a cabo una reacción de la planta de la cual se desea extraer la celulosa con una solución alcalina.

El primer paso fue preparar una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 28 %, con agua destilada. Para determinar las proporciones de las condiciones utilizadas en el reactor, primero se determinó la humedad de la planta, para determinarla se tomaron 10 gramos de la planta y se metieron en una estufa a 80 °C, y

durante 72 horas se pesó la muestra cada 24 horas, partir de la diferencia de masa entre la planta a temperatura ambiente, y tras someterse al tratamiento térmico, se estimó el porcentaje de humedad.

La reacción se lleva a cabo con las siguientes proporciones; por cada gramo de fibra seca se utilizan 10 ml de agua destilada, 9.5 ml de solución de NaOH, y 0.005 gr de Antroquinona (catalizador). La reacción se realiza durante 90 minutos a 160 °C con agitación continua, con base en un agitador magnético.

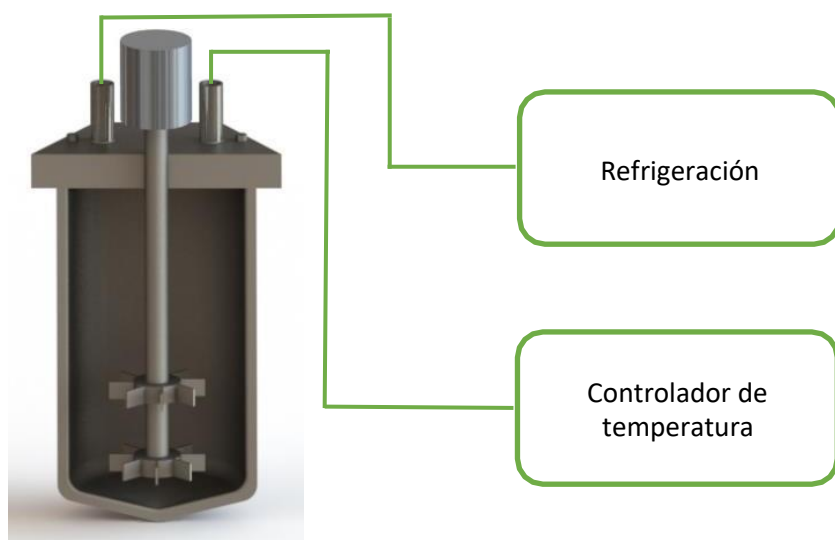


Figura 12. Representación esquemática de reactor Batch utilizado.

Una vez terminada la reacción se llevan a cabo lavados con abundante agua destilada para retirar los restos de lignina impregnados en las fibras, hasta alcanzar un pH neutro, ya que al llevarse a cabo esta reacción en un ambiente alcalino (NaOH) se promueve un aumento del pH. Después se secan las fibras a temperatura ambiente.

Una vez las fibras completamente secas se someten a una limpieza con una mezcla tolueno:etanol en proporción 1:2 (volumen), esto con el objetivo de remover la lignina residual, hemicelulosa y ceras presentes en las fibras después de la extracción. Esto se lleva a cabo en el reactor, durante 60 minutos a 110 °C. Terminando se realizan lavados nuevamente hasta alcanzar un pH cercano a 7.

3.1.3 Blanqueamiento

El color residual de la celulosa es eliminado mediante este proceso, el cual es ocasionado por los cromóforos y la lignina principalmente, para obtener una muestra de celulosa completamente blanca. El blanqueamiento se realiza mediante una reacción en una solución al 6 % de hipoclorito de sodio (NaClO_3), a 70 °C durante 60 minutos con agitación constante [25] [21] [72].

3.1.4 Hidrólisis ácida

Para las fibras de *Typha Domingensis* se realizaron dos distintos pretratamientos antes de someterse a la hidrólisis ácida. En el primer pretratamiento, se trituró la celulosa blanqueada en un molino de cuchillas, en donde fue cribado automáticamente por el mismo molino con una malla 18, obteniendo como resultado el material completamente en polvo, con el objetivo de homogenizar el tamaño de la muestra. En el segundo pretratamiento, la celulosa blanqueada se vertió en un recipiente con agua destilada y fue sometida a agitación mecánica durante 24 horas, hasta obtener una especie de pasta, después la muestra fue sonicada durante 15 minutos, en 3 series de 5 minutos al 75 % de potencia, usando un cristizador con hielos para evitar el sobrecalentamiento de la muestra, hasta obtener una consistencia similar a un gel para finalmente someter a la muestra a liofilización para solidificarla y de esta manera poder manipular. La muestra liofilizada presentó una morfología similar a cristales, como se muestra en la Figura 13, en la cual fue más fácil su disolución durante la hidrólisis ácida.

En el caso de la *Euphorbia Antisyphilitica* se aplicó a la celulosa blanqueada un proceso de agitación magnética con agua destilada, seguido por un centrifugado a 8,000 R.P.M. durante 10 minutos para extraer el exceso de agua, obteniendo una especie de masa.

Cómo se mencionó en el tema 2.3.1, la hidrólisis ácida es el proceso donde se llevan a cabo la completa separación de las fibras. Para todas las muestras se realizaron diversas pruebas para obtener las variables ideales siendo para la *Typha Domingensis* una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50 % peso, en proporción 1:17.5 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (celulosa:solución ácida) a 45 °C durante 45 min para la muestra que fue

previamente triturada, con respecto a la muestra que fue liofilizada, se encontró una diferencia significativa en el tiempo de reacción, ya que ésta, en tan sólo 25 min de reacción, bajo las mismas condiciones, presentaba una completa disolución, lo que representa una disminución de aproximadamente 45 % en tiempo. Esta reducción en el tiempo de reacción es atribuida a que la sonicación promueve la ruptura de agregados generando una separación más homogénea de las fibras de celulosa blanqueada. Esta es considerada una ventaja significativa en la elección de un pretratamiento ya que a nivel industrial representaría un considerable ahorro energético.



Figura 13. Muestra de celulosa blanqueada a) liofilizada y b) triturada.

Cómo se mencionó en el tema 2.3.1, la hidrólisis ácida es el proceso donde se llevan a cabo la completa separación de las fibras. Para todas las muestras se realizaron diversas pruebas para obtener las variables ideales siendo para la *Typha Domingensis* una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 50 % peso, en proporción 1:17.5 $g \cdot ml^{-1}$ (celulosa:solución ácida) a 45 °C durante 45 min para la muestra que fue previamente triturada, con respecto a la muestra que fue liofilizada, se encontró una diferencia significativa en el tiempo de reacción, ya que ésta, en tan sólo 25 min de reacción, bajo las mismas condiciones, presentaba una completa disolución, lo que representa una disminución de aproximadamente 45 % en

tiempo. Esta es considerada una ventaja significativa en la elección de un pretratamiento ya que a nivel industrial representaría un considerable ahorro energético.

Para la *Euphorbia Antisyphilitica*, las mejores condiciones fueron usar una concentración de ácido sulfúrico al 64 % peso, a una temperatura de 45 °C durante 20 min con la misma proporción celulosa-solución ácida (1:17.5 g*ml⁻¹). Una vez finalizado el tiempo de reacción en cada una de las muestras, se le agrega agua destilada helada (10 veces el volumen) a la solución, para detener la reacción, dejándola reposar por dos horas.

3.1.5 Oxidación mediada por TEMPO.

Para llevar a cabo la oxidación por TEMPO, las fibras blanqueadas de candelilla son disueltas en agua (100 mL/g de celulosa) siendo sometidas bajo una constante agitación magnética de 700 R.P.M. durante 24 horas hasta obtener una completa disolución. Terminada la disolución se agrega el TEMPO 0.01 mmol (0.016 g/g de celulosa) y NaBr 0.1 mmol (0.1 g/g de celulosa). La reacción inicia al adicionar NaClO 2.5 mmol/g y se continúa la agitación magnética a 500 R.P.M. El pH es monitoreado a lo largo de toda la reacción, para controlarlo y mantenerlo en 10 se añade NaOH 0.5 M hasta que ya no se observe el consumo de la solución y se estabilice el pH. Todo este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Tras llevarse a cabo la hidrólisis ácida y la oxidación mediada por TEMPO, ambas muestras se someten a una serie de lavados en donde se lleva a un proceso de centrifugado a 8,000 R.P.M. durante 10 minutos, después se tira el agua separada de la muestra, se agrega más agua destilada y se lleva a agitación magnética durante 2 horas para después volver a centrifugar. Esta acción se repite 10 veces, hasta eliminar cualquier residuo generado por la hidrólisis o por la oxidación y obtener un pH neutro.

Una vez terminados los lavados la suspensión es sonicada para separar por completo los nanocristales, con una cristalización con agua helada para evitar el sobrecalentamiento, y se somete un filtrado al vacío para remover las impurezas [80].

3.1.6 Sonicación

La sonicación es un tratamiento mecánico que se lleva a cabo a partir de la aplicación de una corriente eléctrica la cual transmite su energía a un sistema mecánico que lo convierte en vibraciones de alta frecuencia e intensidad, generando ondas de ultrasonido. Este tratamiento es comúnmente usado para la disolución de materiales orgánicos en medios acuosos. Este proceso se desarrolla con una punta de titanio sumergida en la solución acuosa, la cual contiene el material a disolver, los ultrasonidos generados por la punta generan millones de burbujas microscópicas, las cuales colapsan entre sí y contra el material contenido en la solución, transmitiendo la energía generada, y obteniendo la ruptura, separación o desintegración de los materiales presentes [81] [82].

Este tratamiento es comúnmente usado para lograr la completa separación de fibras nanocelulosicas, tras ser sometidas a algún tratamiento químico previo (hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina u oxidación). Aunque es posible obtener nanocristales de celulosa usando únicamente éste método, no resulta del todo conveniente debido a que necesita largos periodos de sonicación, lo que representa un alto consumo energético, y el principal problema es evitar las altas temperaturas que se presentan debido a la cavitación ocasionada por las millones de microburbujas generadas por el ultrasonido. Este fenómeno de calentamiento también se presenta en los cortos periodos a los que se someten tras un tratamiento químico, pero para reducir este fenómeno, comúnmente se utiliza un baño de hielo, durante el tratamiento, alrededor de la muestra a sonicar, con el objetivo de estabilizar el incremento de temperatura [83] [84]. De igual manera, otro de los inconvenientes es la contaminación de la muestra con partículas de Titanio y Aluminio provenientes de la punta del sonicador, esto como efecto del desgaste al que se somete por la alta energía liberada, la cavitación y la fricción a la que es sometida [85].

Tanto las muestras de *Typha Domingensis* como las de *Euphorbia Antisyphilitica*, fueron sonicadas en un Branson Digital Sonifier 450 Ultrasonic (750 W), durante 5 ciclos de 5 minutos al 70% de intensidad.

3.2 CARACTERIZACIONES DE LAS FIBRAS CELULÓSICAS

3.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica se obtiene un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias orgánicas e inorgánicas, de tal manera que permite la identificación de materiales. En esta investigación, los análisis se llevaron a cabo en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , para lo cual se elaboraron pastillas de las fibras (completamente molida) con bromuro de potasio (KBr).

En este caso se realizaron análisis FTIR en tres diferentes momentos, a la fibra seca, después de la extracción de celulosa y tras el proceso de blanqueamiento, esto con el objetivo de identificar los cambios en la intensidad de las bandas de los diversos grupos funcionales, ya que los procesos de extracción de celulosa y blanqueamiento, provocan cambios significativos en la composición de las fibras naturales, ocasionados por la remoción de los componentes como la lignina, ceras, pectinas, hemicelulosa, entre otros. Las muestras de CNCs tras liofilización fueron analizadas con la técnica ATR en el mismo rango que las muestras de celulosa.

Se utilizaron dos diferentes equipos para obtención de los espectros, dependiendo de las muestras, un Perkin-Elmer Spectrum 100, para la fibra seca, celulosa y celulosa blanqueada, y el equipo Thermo Scientific Nicolet iS5, para las muestras de nanocristales.



Figura 14. FTIR/ATR Thermo Scientific Nicolet iS5.

Cuando se analizan compuestos ligninocelulósicos es importante poner atención en ciertas vibraciones y/o estiramientos de algunas bandas que representan mayor o menor contenido componentes celulósicos, lignina y humedad. Un análisis detallado de las bandas en esta experimentación se presenta en la sección de resultados.

3.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos-X es un método de análisis estructural mediante el cual se generan patrones de difracción en el que se pueden distinguir fácilmente compuestos amorfos de cristalinos, determinar la cristalinidad del material y el tamaño de los cristales.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro D8 Bruker Advance, a partir de pastillas preparadas con fibras prensadas (1 gr), realizando el análisis a temperatura ambiente con velocidad de escaneo de 1.5° por minuto en un rango de $2\theta = 5 - 60^\circ$ y unidades arbitrarias con radiación $K\alpha$ Cu (0.154nm), sobre portamuestras de polimetil metacrilato (PMMA).



Figura 15. Difractómetro D8 Bruker Advance.

Para determinar el tamaño del cristal y el índice de cristalinidad se utilizaron la fórmula de Sherrer (Fórmula 1) [85] y la ecuación de Segal (Fórmula 2) [86], respectivamente:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X en nanómetros, este dato es dado por el equipo usado, en este caso 0.154 nm. β es la anchura del pico de difracción analizado, a la mitad de su altura y en radianes, el cual en este caso fue en el ángulo $2\theta = 23^\circ$. K es la constante de Sherrer (0.89).

$$CrI(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{am}} \quad (2)$$

Donde I_{200} es la intensidad máxima del plano 200 (23°) e I_{am} es la intensidad mínima justo antes de presentarse el pico analizado (19°). Estos ángulos son utilizados cuando se analiza únicamente celulosa I.

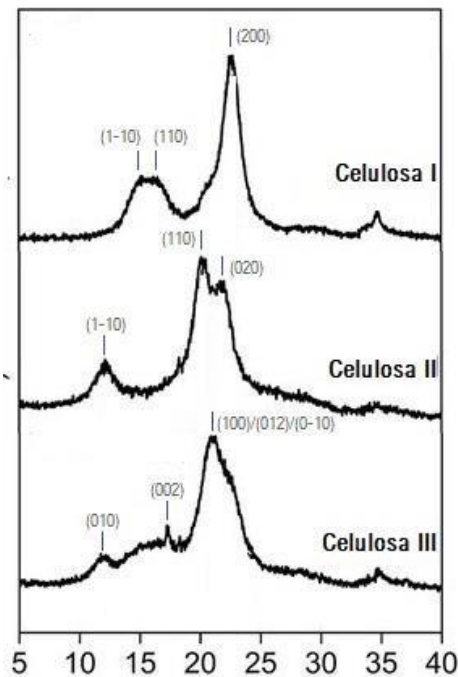


Figura 16. Difractograma de celulosa I, II y III [87].

Como se mencionó en la sección 2.1.2, existen seis polimorfos de celulosa, I, II, III, III_{ii}, IV_i, y IV_{ii}, cada una de estas presenta diferencias en sus patrones característicos de difracción, a partir del cual se pueden distinguir una de otra. La figura 16 muestra el difractograma característico de la celulosa I, II y III, donde se indica el ángulo dos teta, y el plano de red al que corresponde cada una de las difracciones característica dependiendo de cada tipo de celulosa.

3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es la rama de los análisis térmicos que estudia el cambio de masa de una muestra en función a la temperatura. En los análisis de polímeros verdes, a partir del análisis de TGA se obtienen informaciones como temperaturas de descomposición, el incremento de la pérdida de masa con respecto a la temperatura (ΔG), el residuo de masa a altas temperaturas (720–870 K), pérdida de masa por vaporización de sustancias con bajo peso molecular, entre otras [9].

Cada una de las muestras fueron analizadas en un rango de temperatura ambiente a 600 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno, en un analizador termogravimétrico TA Instruments 2050.

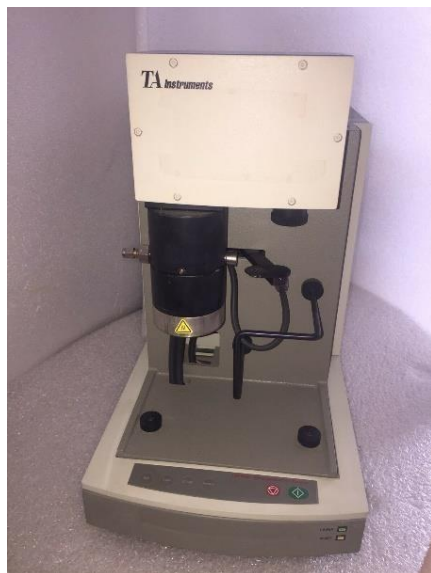


Figura 17. Analizador termogravimétrico TA Instruments 2050.

Al igual que en el análisis FTIR y DRX, estas pruebas presentan cambios significativos entre los diferentes procesos a los que las fibras son sometidas, debido al cambio de composición de los compuestos analizados, generando una mayor uniformidad en las curvas de degradación después de los tratamientos realizados en donde es notoria la disminución de residuos a altas temperaturas.

La figura 18 presenta las curvas TGA y DG típicas de la celulosa I, II y III. Estos tipos de celulosa muestran comportamiento bastante similares en ambas curvas, con un único pico de degradación claramente marcado. La diferencia más notable, es el pequeño desplazamiento en el pico de degradación, el cual puede ser considerado no significativo, debido al pequeño rango en el que fluctúa ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$).

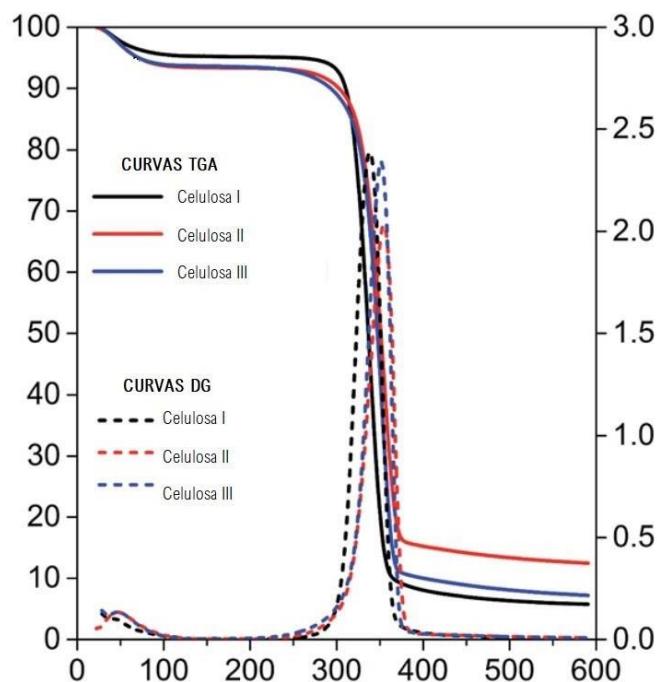


Figura 18. Curvas TGA y DG de celulosa I, II y III [87].

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido dirige un haz de electrones hacia el objeto que se desea analizar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros llegan a atravesarla. El haz

de electrones realiza un barrido de la muestra y se genera una imagen a partir de los electrones retrodispersados y secundarios.

A través de este tipo de micrografías se obtiene información acerca de la morfología de las muestras, en el caso de materiales ligninocelulósicas es notoria la presencia de compuestos como celulosa, hemicelulosa, lignina, ceras, etc. por lo que se puede distinguir la remoción de cada uno de estos, y la disminución del tamaño de las fibras.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido SEM, Carl Zeiss EVO 15. Las imágenes de las fibras y celulosa fueron realizadas en vacío sin ningún recubrimiento. El SEM trabaja con sistema de presión variable, adicionando nitrógeno a la muestra, las moléculas de N_2 son ionizadas por el rayo de electrones, por consecuencia los iones atacan la muestra, haciéndola conductiva y reduciendo la carga superficial sin interferir en las propiedades de la muestra [88].

Para el análisis de las imágenes obtenidas por SEM fue utilizado el software libre ImageJ, con el cual se editan ciertos puntos de la micrografía con el fin de obtener una imagen más clara y detallada, y se realizan las diferentes mediciones para determinar el tamaño de las fibras.



Figura 19. Microscopio electrónico de barrido SEM, Carl Zeiss EVO 15.

3.2.5 Titulación conductimétrica

La titulación conductimétrica es un método electroquímico de análisis instrumental. Su principio se basa en el hecho que durante la titulación, uno de los iones es reemplazado por otro e invariablemente estos iones difieren en la conductividad iónica, dando como resultado una variación en la conductividad durante la titulación. Este procedimiento se representa a través de una gráfica en dónde se describe el cambio en la conductividad en función al volumen del titulante añadido.

A través de esta técnica es posible la determinación del grado de oxidación (DO) de muestras celulósicas, y también, indirectamente, el porcentaje de grupos sulfato/carboxilos presentes en la muestra, y la densidad de carga de la superficie. Los nanocristales de celulosa se comportan como un electrolito débil, por lo que se presenta una ligera curva en el punto de neutralización de la gráfica.

La titulación conductimétrica se llevó a cabo en un equipo SI Analytcs Tritoline 7800. Este análisis fue realizado en una solución acuosa de nanocristales (1.66 mL/mg). Dicha suspensión fue protonada inicialmente con la adición de HCl (5 mL) y la titulación fue desarrollada paso a paso con la adición de NaOH (0.01 M).

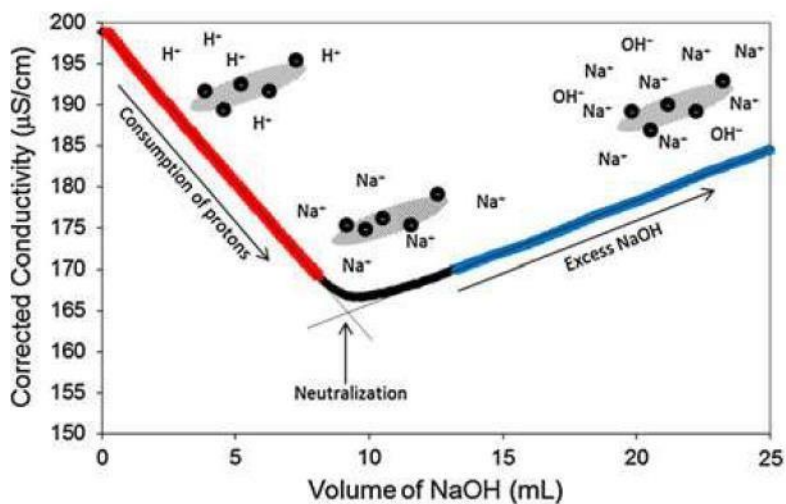


Figura 20. Gráfica de titulación conductimétrica.

Para representar correctamente la gráfica generada mediante la titulación conductimétrica, los datos deben ser corregidos debido a que la conductividad es directamente proporcional a la cantidad de electrolito presente en la solución. De tal manera que cada punto debe ser recalculado a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Conductividad}_c = \text{Conductividad}_m \times \left(\frac{V_i + V_0}{V_i} \right) \quad (3)$$

Donde Conductividad_c es la conductividad corregida ($\mu\text{S cm}^{-1}$), Conductividad_m es el dato medido para cada punto, V_i es el volumen inicial de la suspensión (mL) y V_0 es el volumen de la solución NaOH añadida en cada punto (mL) [89].

El grado de oxidación (DO) es determinado mediante la ecuación:

$$DO = \frac{162(V_2 - V_1)c}{w - 36(V_2 - V_1)c} \quad (4)$$

Donde $(V_2 - V_1)$ es la cantidad de NaOH requerida para la neutralización de los grupos carboxilos o sulfatos, este punto es representado por la intersección de las pendientes generadas por el consumo de protones y el exceso de NaOH en la muestra (Figura 20). C es la concentración de NaOH, w es la masa de la muestra de CNC y finalmente 162 y 36 son los pesos moleculares de la unidad anhídrido glucosa y la diferencia de peso molecular entre AGU y de anhidroglucuronato de sodio [90].

La cantidad de grupos carboxilos o grupos sulfatos es determinada a través de la siguiente ecuación:

$$\% (\text{COOH or S}) = \frac{V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} MW}{m_{\text{susp}} C_{\text{susp}}} \quad (5)$$

En donde V_{NaOH} es el volumen (mL), C_{NaOH} es la concentración (M), MW es la masa atómica de carboxilo (COOH) o del sulfuro (S), m_{susp} y C_{susp} son la masa y la concentración de la suspensión de nanocristales de celulosa [80].

Finalmente, a partir de los datos obtenidos es posible determinar de igual manera la densidad de carga mediante la fórmula 6:

$$\sigma = \frac{q}{A} \quad (6)$$

Donde q representa la carga eléctrica y A es el área de la superficie de los nanocristales.



Figura 21. Equipo SI Analytcs Tritoline 7800.

4. RESULTADOS.

Con el fin de facilitar la identificación de todas las muestras obtenidas por las diferentes plantas y métodos, para cada una de las caracterizaciones, le fue asignado un código de identificación a las muestras, el cual se presenta en la tabla 5.

Tabla 6. Código de identificación de las muestras.

Muestra	Código
<i>Typha domingensis</i> (planta)	sA
Celulosa tras tratamiento alcalino (<i>typha d.</i>)	sB
Celulosa blanqueada (<i>typha d.</i>)	sC
Suspensión CNCs (<i>typha d.</i>) (triturada)	sD
<i>Euphorbia Antisyphilitica</i> (bagazo)	CBF
Celulosa tras tratamiento alcalino (<i>Euphorbia A.</i>)	CC
Celulosa blanqueada (<i>Euphorbia A.</i>)	BC
Suspensión CNCs por hidrólisis (<i>Euphorbia A.</i>)	CNC _H
Suspensión CNCs por TEMPO (<i>Euphorbia A.</i>)	CNC _T



Figura 22. Evolución de la coloración de las fibras.

La Figura 22 presenta la evolución de las muestras desde el punto de recolección de la planta (*Typha domingensis*) [a], seguido por la extracción de celulosa con tratamiento alcalino [b], remoción de ceras y extractivos mediante extracción soxhlet [c], blanqueamiento con NaClO [d] y finalmente la solución de CNCs mediante hidrólisis ácida.

Después de la hidrólisis ácida o la oxidación por TEMPO, la solución es sometida a sonificación por 5 periodos de 5 minutos, evitando el sobrecalentamiento, con el objetivo de realizar la completa separación de las fibras. Evidencia de esto es la decoloración que tiene la solución de nanocrisales cuando se lleva a cabo la sonificación (efecto Tyndall).



Figura 23. Solución de nanocrisales en sonificación.

4.1 RESULTADOS DE *TYPHA DOMINGENSIS*

4.1.1 Difracción de Rayos X

La Figura 24 muestra los patrones de difracción de las muestras de fibras de *Typha domingensis*, celulosa y celulosa blanqueada. Para el análisis de las muestras se prepararon pastillas con fibras trituradas y completamente secas. La muestra sA no cuenta con un patrón completamente completamente definido, lo que indica un bajo nivel de cristalinidad, esta es una de las características de los materiales amorfos, en este caso es ocasionado por todos los compuestos presentes en las fibras lignocelulósicas. Las demás muestras presentan un patrón de difracción característico de la celulosa I β . Todas ellas presentan picos característicos completamente definidos en $2\theta = 15.4^\circ$, 23° y 35° , la primera señal (15.4°) corresponde al traslape de los planos (1-10)/(110) [21][47][91], las señales en 23° y 35° son asignados a los planos (200) [27] [72] [92] y (004) [22] respectivamente.

La principal diferencia entre las muestras sB, sC y sD es el incremento de la intensidad de los picos de difracción, esto es ocasionado por la ausencia de componentes amorfos no celulósicos que estaban presentes en la planta, lo cual demuestra la eficiencia de los métodos realizados. Acorde a la ecuación de Segal, se presentó un aumento en el índice de cristalinidad de las muestras, el cual inició en 29 % para sA, pasando por 69 y 73 % para sB y sC respectivamente, hasta alcanzar 78 % en sD. Este grado de cristalinidad es considerablemente más alto que el reportado en diversos tipos de plantas como el algodón, cáñamo, ramina, lino, entre otros, el cual varía entre 44 y 65 %, posicionando con un índice de cristalinidad similar al que se presenta en celulosa bacteriana (65 – 79 %) [93].

A través de la fórmula de Scherrer se determinó el tamaño de cristal, el cual muestra una correlación con el índice de cristalinidad, a mayor cristalinidad menor tamaño de cristal, obteniendo un tamaño de 6.1 nm para sB, 5.1 nm para sC y 5.0 nm para sD. En los ángulos $2\theta = 25^\circ$, 31° y 38.5° se muestran pequeños picos los cuales son generados por el portamuestra utilizado (PMMA).

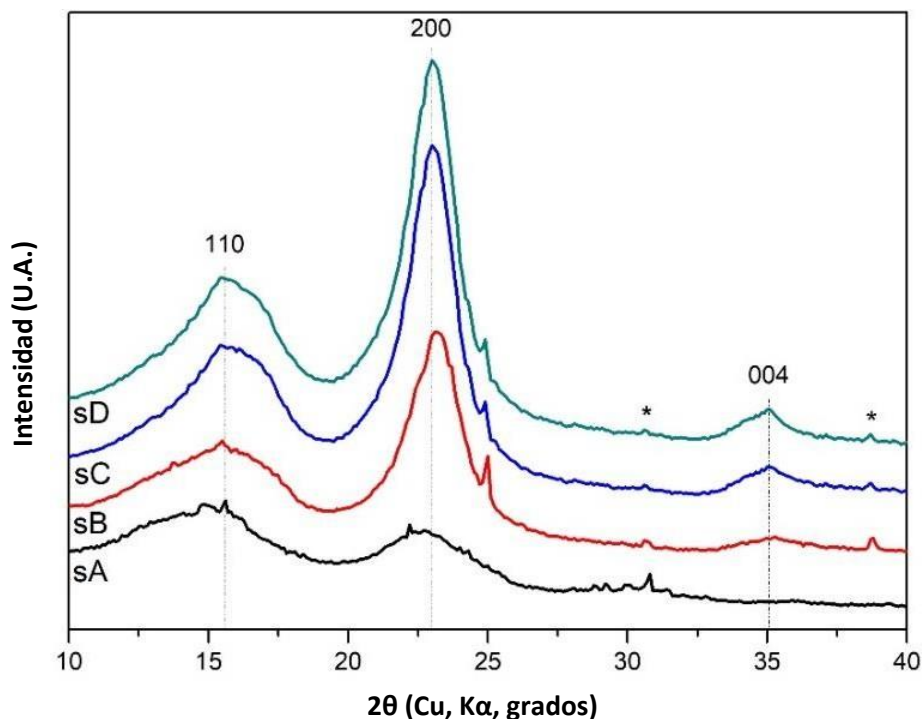


Figura 24. Difractograma de fibras *Typha domingensis* (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).

4.1.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

El espectro FTIR se muestra en la Figura 25, dichos espectros contienen las bandas características de los compuestos celulósicos. Las bandas características en 3450 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} son asignadas a los estiramientos de los grupos funcionales O – H y C – H respectivamente [90] [47]. El pico en 1734 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones C = O debido al éster urónico y a los grupos carbonil y acetil perteneciente a la hemicelulosa y lignina [90] [30]. En los 1640 cm^{-1} pertenece a las flexiones de los grupos OH ocasionados por el agua absorbida [39] [47]. El pico en los 1514 cm^{-1} es por la vibración C = C de la lignina, y se aprecia notoriamente la desaparición del mismo pico tras los procedimientos de extracción de celulosa y blanqueamiento, para las muestras sB, sC y sD, lo cual es evidencia de la correcta deslignificación de las fibras y corrobora lo mostrado mediante difracción de rayos x [39] [94]. La banda asignada al grupo C – O – C es ocasionada por la vibración del anillo

de piranosa y se presenta en los 1061cm^{-1} [95]. El pico asociado a la vibración de C – H de la celulosa se observa en los 897 cm^{-1} , con un incremento gradual en sB, sC y sD, este incremento en la intensidad es atribuida al alto porcentaje de componentes celulósicos y a la extracción de los demás componentes presentes en la fibra inicial [39][16].

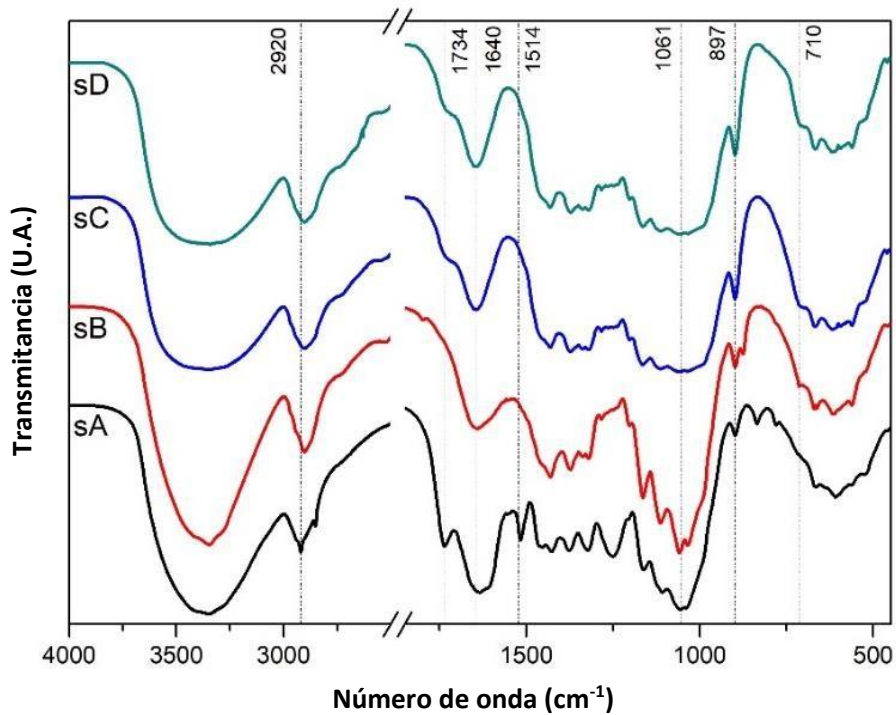


Figura 25. Espectro FTIR de *Typha domingensis* (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).

4.1.3 Análisis Termogravimétrico

La Figura 26 presenta las curvas TGA de las fibras en un rango de 60 a 600 °C. Todas las muestras muestran una pérdida de peso por debajo de los 200 °C debido a la evaporación de humedad, de componentes con bajo peso molecular y de compuestos orgánicos volátiles. Se presenta una degradación térmica inicial a los 246 °C para sA, 327 °C para sB, 312 °C para sC y 308 °C en la muestra sD. La muestra sB presenta una degradación térmica inicial ligeramente mayor que las muestra sC, esto se le atribuye a que durante el blanqueamiento se genera una degradación del material como efecto del NaClO,

de igual manera, algunos cristales de la superficie se oxidan, lo que genera que el material sea más propenso a la degradación térmica. Este fenómeno se repite entre las muestras sC y sD, pero en el caso de sD es asociado a la degradación de los CNCs sulfatados, lo cual genera a una más baja energía de activación de la degradación de los grupos sulfatos [96] [97].

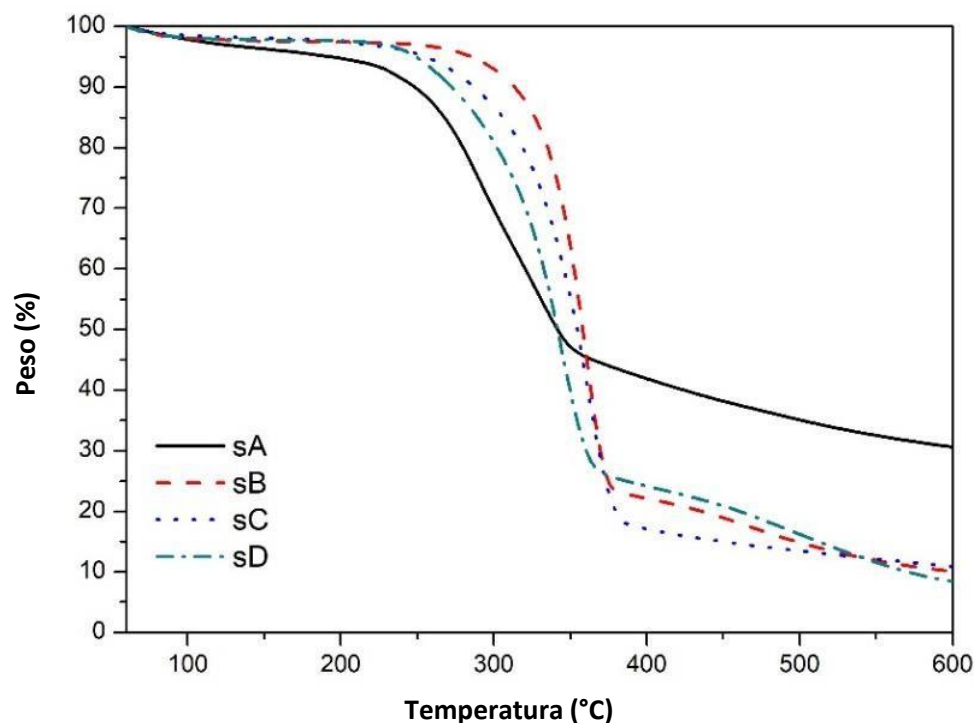


Figura 26. Curvas TGA de *Typha Domingensis* (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).

La primera derivada de la pérdida de masa (ΔG) con respecto a la temperatura se presenta en la Figura 27, sA muestra claramente dos picos dominantes de degradación a los 294 y 332 °C, esto ocasionado por los diferentes componentes que se encuentran en las fibras naturales (lignina, hemicelulosa, ceras, etc), al mismo tiempo esta muestra mantiene un 30.7 % de residuos a 600 °C. Las muestras sB, sC y sD, presentan curvas bastante similares, con una diferencia marcada en la intensidad de la pérdida de masa, pero con un único pico de degradación a los 362 °C para sB, 363 °C para sC y 352 °C para sD, presentando un porcentaje de residuos a 600 °C de 10.19, 10.91 y 8.34 % respectivamente.

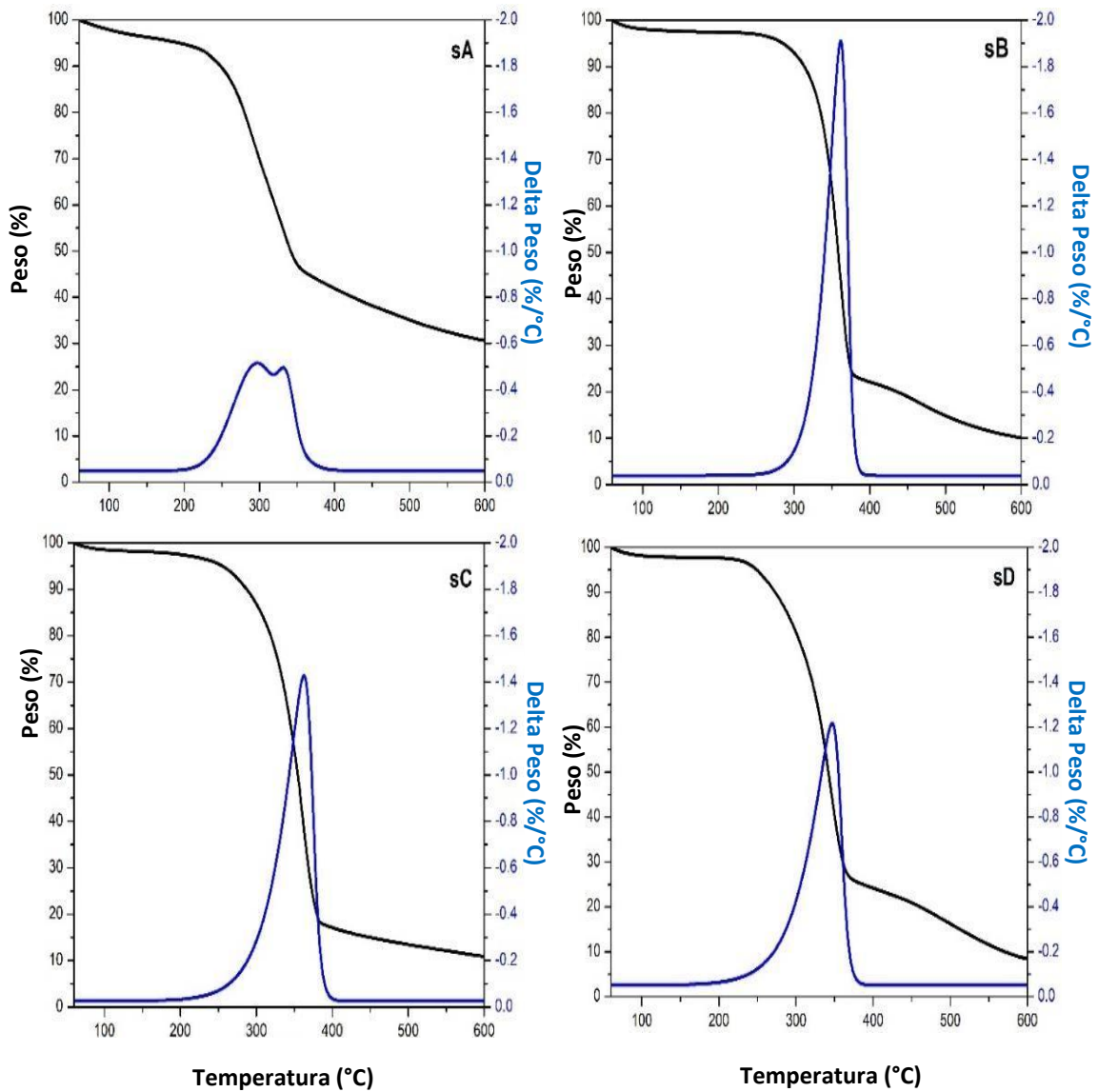


Figura 27. DG de fibras de *Typha domingensis* (sA), celulosa (sB), celulosa blanqueada (sC) y nanocristales (sD).

4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante esta técnica se puede apreciar los cambios morfológicos de las fibras tras los tratamientos realizados y al mismo tiempo es claramente notable la remoción de diferentes compuestos presentes en el material inicial.

La Figura 28 muestra micrografías de fibras de *Typha domingensis* cruda y seca (sA). Se aprecia la presencia de una variedad de compuestos extractivos (ceras, aceites, lignina, etc). En cada una de las muestras se contaron 150 fibras y fueron medidas manualmente por software. Las fibras de la muestra sA cuenta con un diámetro promedio de $18.32 \pm 3.32 \mu\text{m}$, pero existen una gran cantidad de zona en donde es difícil realizar mediciones concretas debido a la presencia de todos los compuestos mencionados anteriormente y que son característicos de las fibras ligninocelulósicas.

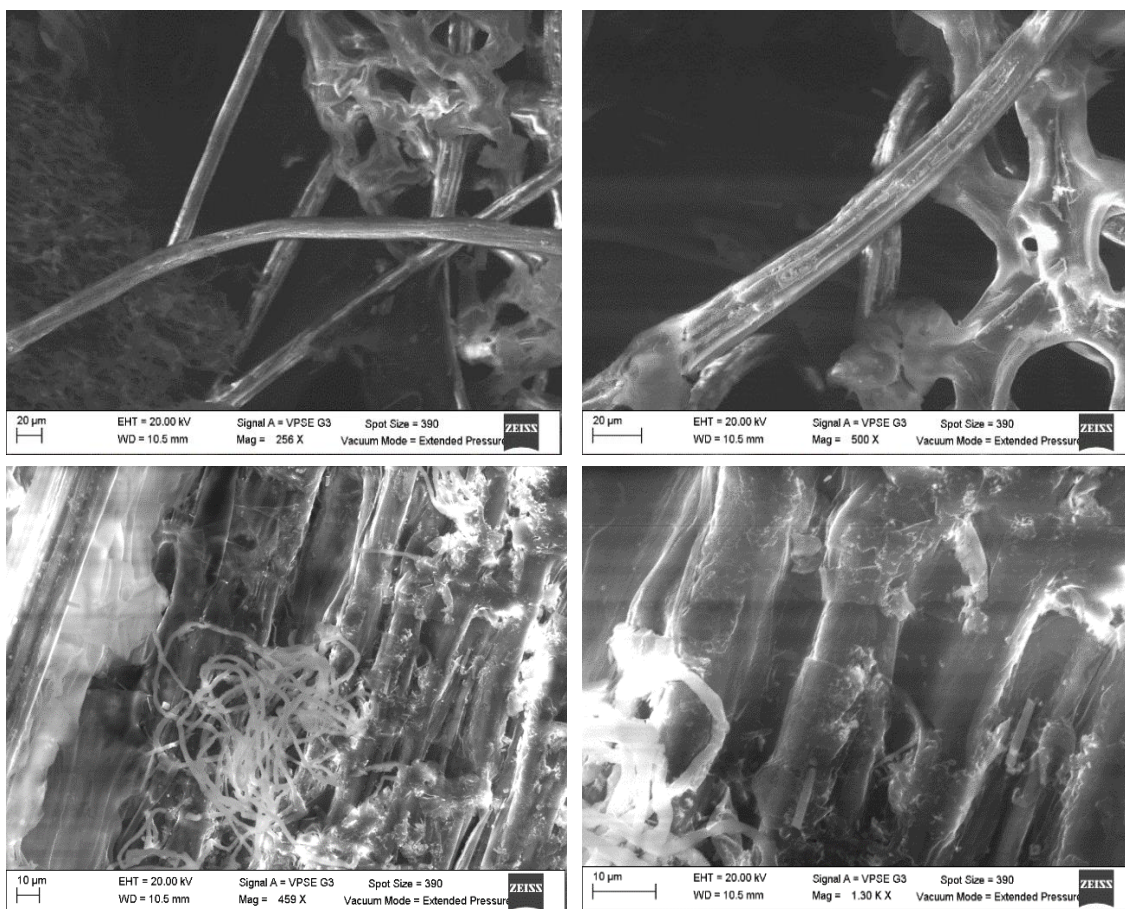


Figura 28. SEM de fibras de *Typha domingensis* cruda y seca (sA).

Tras la extracción de celulosa con el tratamiento alcalino, la muestra sB presenta una reducción en el diámetro de las fibras aproximadamente en 80 %, alcanzando un tamaño promedio de $4.18 \pm 1.82 \mu\text{m}$. Tras la remoción de la lignina y el secado de la muestra, las fibras de celulosa y hemicelulosa presentes se contraen debido a la pérdida de material no celulósico, ocasionado por el tratamiento alcalino, es por ellos la reducción tan evidente en el diámetro de las fibras.

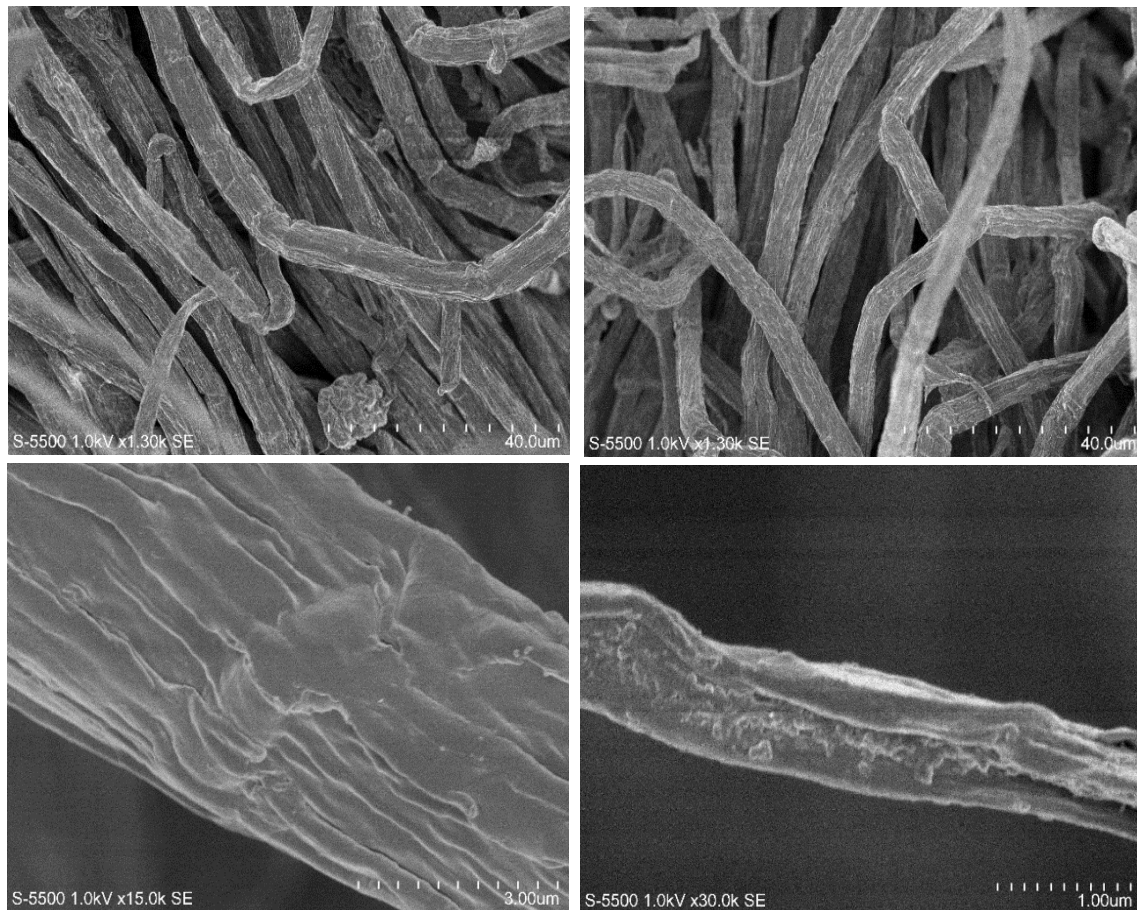


Figura 29. SEM de celulosa de *Typha domigensis* (sB).

A pesar de la remoción de una gran cantidad de componentes iniciales, en las fibras de celulosa se distinguen ciertas partículas esféricas sobre algunas fibras. Esto es atribuido a la presencia de tiloses, los cuales cubren los orificios de las paredes celulares cuando las fibras son sometidas a presión o estrés. Este fenómeno llega a ser bastante común, pero su presencia no es uniforme, solo aparece en zonas aisladas de algunas fibras [47] [98].

El proceso de blanqueamiento no solo ayuda en la decoloración de la fibra, ya que a su vez, promovió la disminución de los tamaños promedio de las fibras, alcanzando un promedio de $3.59 \pm 1.28 \mu\text{m}$, y al mismo tiempo eliminó la presencia los tiloses presentes tras el primer tratamiento. Las micrográficas de la muestra sC se presenta en la Figura 30. La diferencia en los diámetros promedio entre sB y sC es pequeña, por otro lado, esta reacción también promovió el aumento en la cristalinidad, como se muestra en la sección 4.1.1.

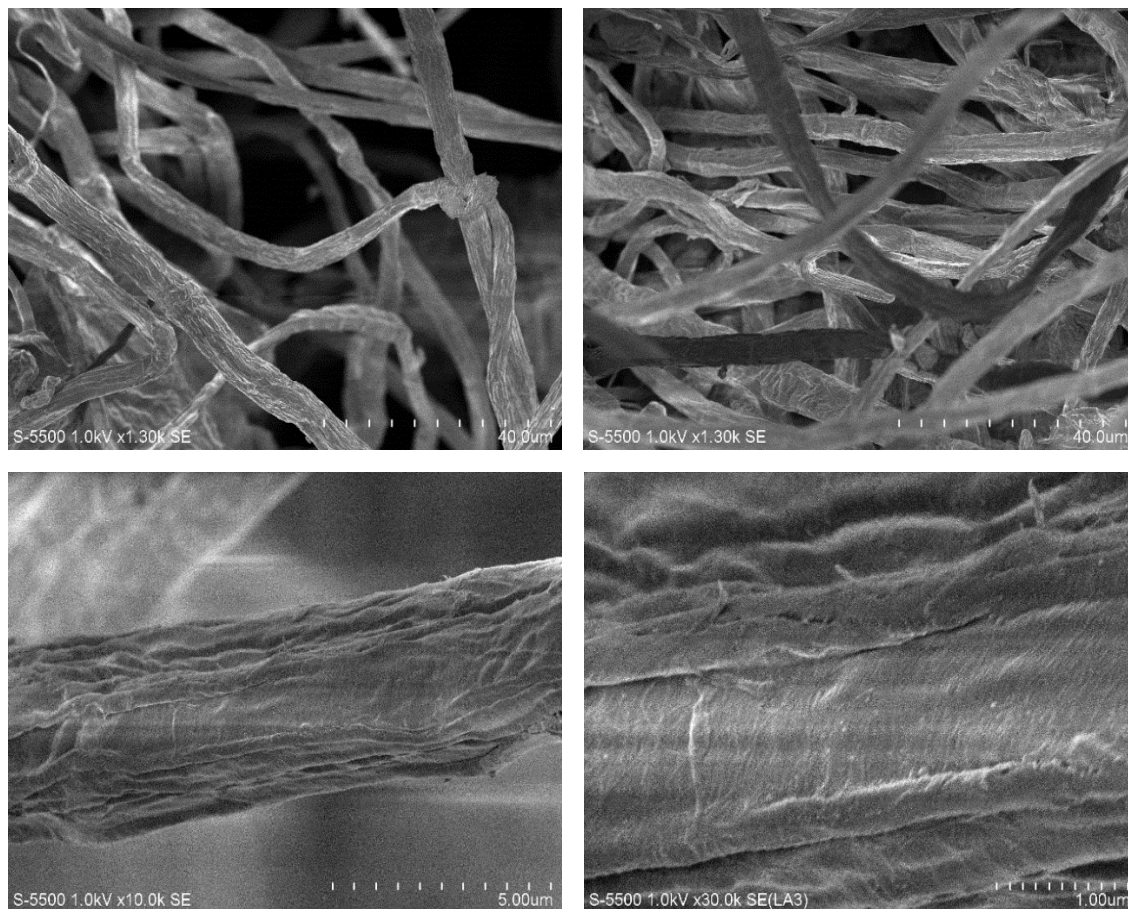


Figura 30. SEM celulosa blanqueada de *Typha domingensis*.

La Figura 31 presenta una gráfica de los diámetros de las fibras mostradas en las micrográficas, los cuales fueron obtenidos mediante el software ImageJ, midiendo manualmente 150 fibras de cada muestra, en esta gráfica se aprecia la homogenización del tamaño después de los tratamientos realizados, ya que el diámetro de las fibras de *Typha domingensis* cruda y seca se presenta en un rango de 15 a 24 μm ,

después de la extracción de celulosa el rango se disminuye de 2 a 6 μm y tras el blanqueamiento de 1 a 5 μm . Las barras (bigotes), de la gráfica, representan el rango de dimensiones de las fibras, la línea horizontal dentro de la caja muestra la mediana del total de los datos obtenidos, mientras el área tanto superior e inferior, a partir de esta línea, representan las medianas de las fibras, que tienen dimensiones superiores o inferiores a la mediana general, respectivamente.

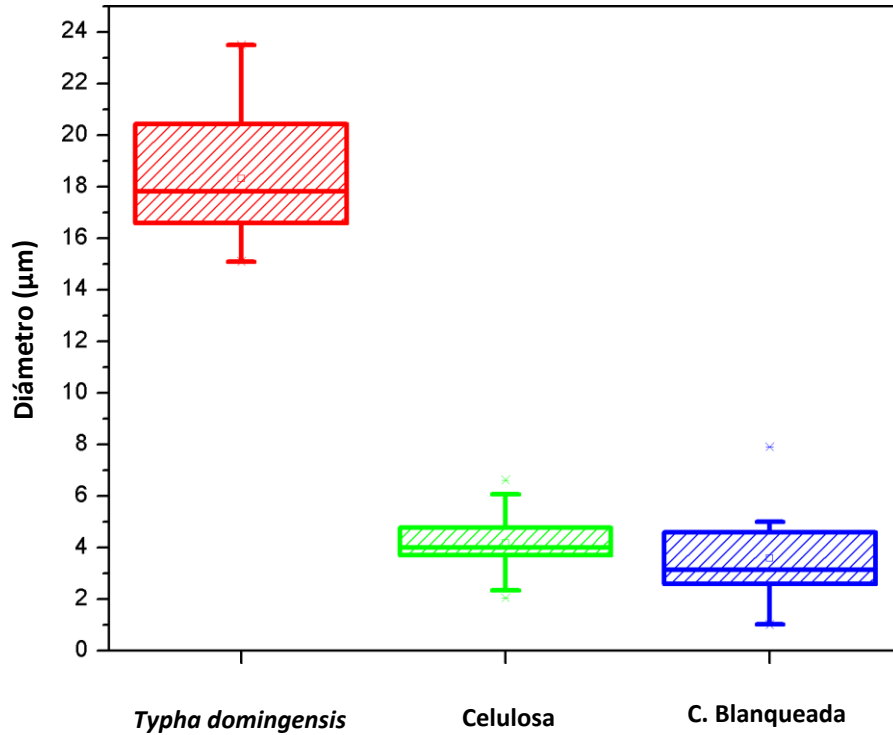


Figura 31. Diámetros y varianza de fibras analizadas.

Tras realizarse la hidrólisis ácida se preparó una solución de CNC's a una concentración de 1 g/L. La Figura 32 muestra micrografías de la solución de nanocristales, los cuales presentan ciertos puntos de aglomeración. La hidrólisis se mostró altamente efectiva inclusive con la baja concentración de ácido, tiempo de reacción y temperatura (50 %, 45 min y 45 °C) para la celulosa extraída del tule. Los CNC's obtenidos bajo estas condiciones presentan un tamaño similar a los reportados a partir de Capim Dourado [19], bagazo de caña [20] [99], cáscara de piña [22], corona de piña [23], cáscara de avena [26],

presentando como ventaja competitiva a favor del tulle una posible mayor tasa de producción y menor consumo energético por las condiciones de la reacción en las que se llevan a cabo.

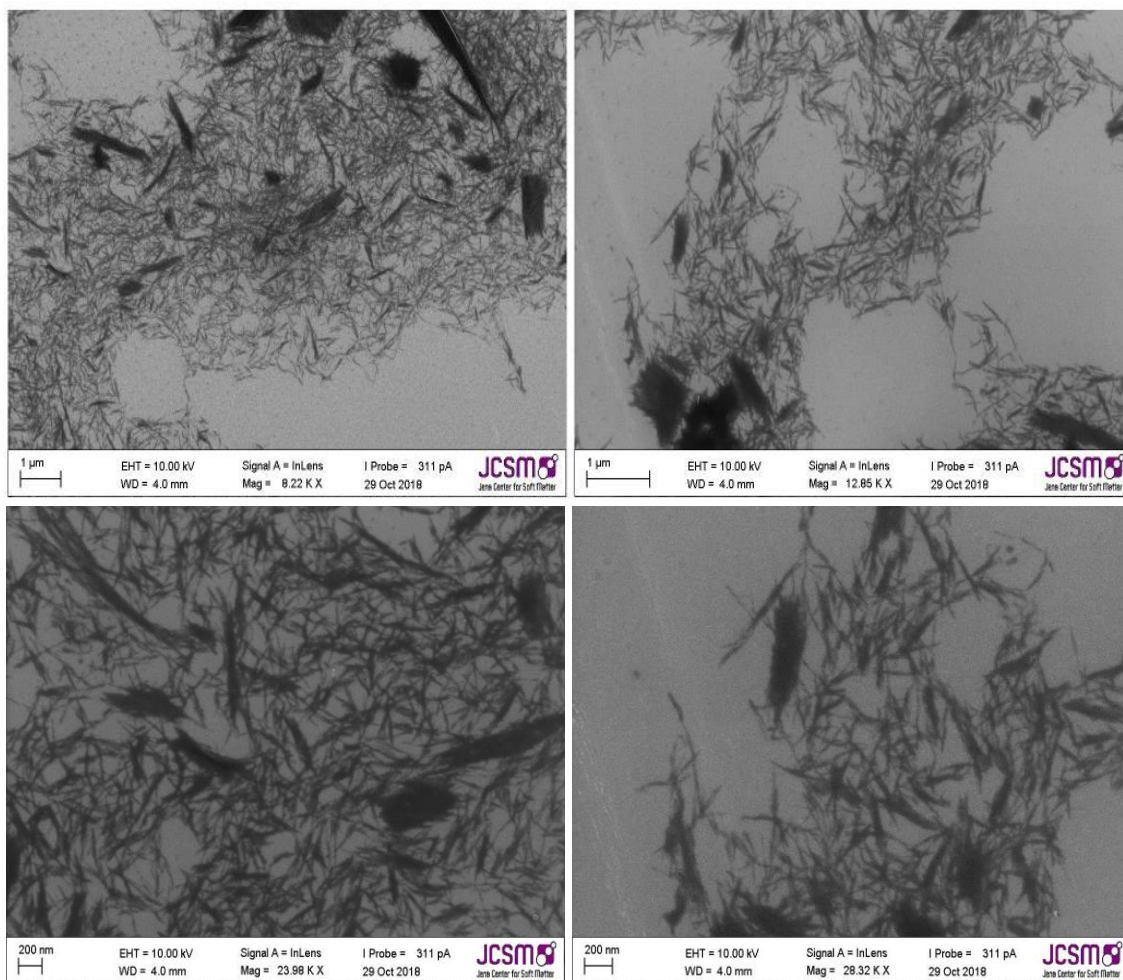


Figura 32. SEM de CNC's de *Typha Domingensis* (sD).

Tras la medición de 200 nanocristales en las micrografías de SEM, se obtuvo un diámetro promedio de 19.97 ± 8.9 nm y una longitud promedio de 192.47 ± 94.2 nm. La Figura 33 presenta un histograma con la distribución de diámetro y longitud de los nanocristales medidos.

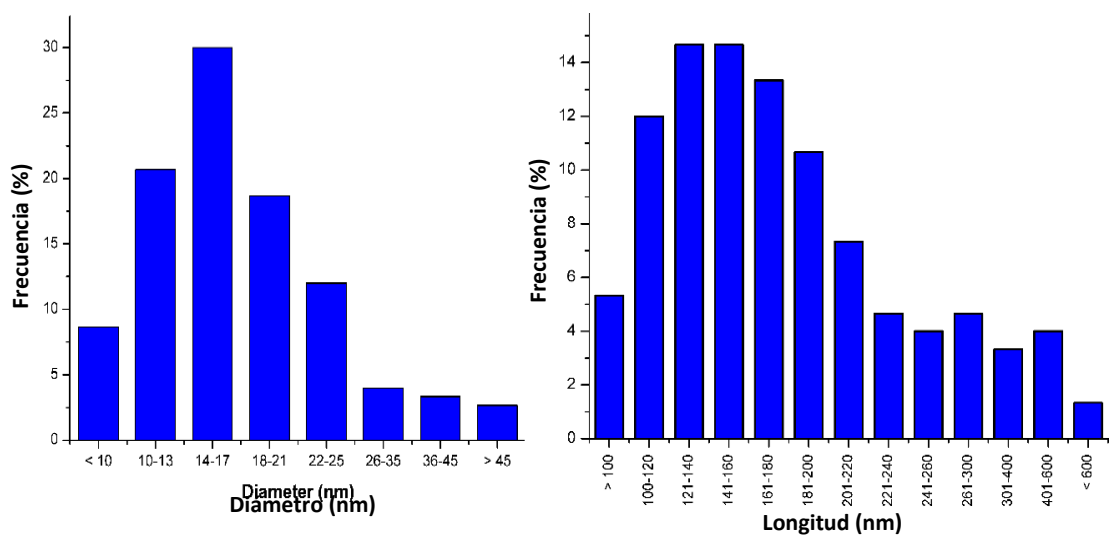


Figura 33. Histograma de diámetro y longitud de CNC's.

La Tabla 7 presenta toda la información cuantitativa obtenida mediante Difracción de Rayos X, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. En esta se distingue la correlación entre el diámetro de las fibras con el tamaño de cristal y el índice de cristalinidad, a menor diámetro de fibra menor tamaño de cristal, y a su vez el aumento de la cristalinidad. A su vez se corrobora la exactitud de la fórmula de Scherrer, ya que como se aprecia en el histograma de la Figura 33, alrededor del 8 % del diámetro de las fibras es menor a 10 nm, lo que se acerca bastante al tamaño del cristal calculado que es de 5.0 nm. En las micrografías SEM se aprecia como el diámetro de las fibras fue disminuyendo conforme a los tratamientos realizados que generaban una remoción de los componentes presentes en las fibras lignocelulósicas lo que directamente influye en el índice de la cristalinidad al disminuir las regiones amorfas, generando una mayor cantidad de material celulósico, el cual cuenta mayoritariamente regiones con un mayor grado de cristalinidad. Como resultado de la hidrólisis ácida, se obtuvieron CNC's con mayor cristalinidad y menor tamaño de cristal.

Tabla 7. Análisis de tamaño de cristal, índice de cristalinidad, degradación térmica inicial, residuos a 600 °C y diámetro promedio de fibras.

Muestra	Tamaño de cristal	Índice de cristalinidad	Degradación térmica inicial	Residuos a 600 °C	Diámetro promedio
sA	- - -	29 %	246 °C	30.7 %	18.32 μm
sB	6.1 nm	69 %	327 °C	10.19 %	4.18 μm
sC	5.1 nm	73 %	312 °C	10.91 %	3.59 μm
sD	5.0 nm	78 %	308 °C	8.34 %	19.97 nm

4.1.5 Propiedades químicas y estructurales de nanocristales de *Typha Domingensis* con diferentes pretratamientos.

Como se describió en el punto 3.1.4, se desarrollaron dos diferentes pretratamientos a la celulosa blanqueada, antes de la hidrólisis ácida, obteniendo dos diferentes soluciones de CNC's, las cuales presentan algunas diferencias en sus caracterizaciones. La Figura 34 presenta los DRX y FTIR de las muestras que fueron trituradas y liofilizadas. En el difractograma se aprecian patrones casi idénticos, con los mismos picos y planos de red a los mostrados en la sección 4.1.1, con una diferencia significativa, la intensidad en los ángulos $2\theta = 23^\circ$ y 35° , presentando un incremento considerable en la muestra que fue previamente liofilizada. Esta mayor intensidad se ve reflejada primordialmente en la cristalinidad de la muestra, pasando de un 78 % para la muestra triturada y alcanzando un 89 % para la que fue liofilizada, estos cálculos fueron determinados con base en la fórmula 2. Este nivel de cristalinidad se encuentra muy por encima del obtenido regularmente a partir de plantas, encontrándose dentro del rango de la celulosa a obtenida de algas ($> 80\%$) [93]. Acorde a la fórmula de Sherrer (fórmula 1), se presentó una reducción en tamaño de cristal, alcanzando un diámetro de 4.8 nm, esta diferencia no llega a ser significativa ya que la fórmula de Sherrer presenta una estimación a partir de los datos generados a partir del difractograma de la muestra, y una diferencia de 0.2 nm se considera dentro del rango de error al no ser una herramienta meramente cuantitativa.

Un fenómeno similar se aprecia en el espectro FTIR de ambas muestras, en donde presentan comportamientos muy similares, con las mismas vibraciones, estiramientos y flexiones a los mismos números de onda, pero con la diferencia de una mayor intensidad en la muestra liofilizada. Esta mayor intensidad se atribuye a una mayor pureza de la muestra, ya que basado en estos dos resultados, se considera el pretratamiento consistente en agitación magnética, sonicación y liofilización, promueve una separación completa de todos los componentes presentes en la celulosa blanqueada, obteniendo un aislamiento del material nanocelulósico de manera más sencilla, ya que como se describió en la sección 3.1.4, esta muestra también requirió un menor tiempo de reacción, durante la hidrólisis ácida (25 min). La mayor pureza, sumado a la mayor cristalinidad y menor tiempo de reacción, indican una mejor eficiencia al desarrollar este pretratamiento para la obtención de CNC's.

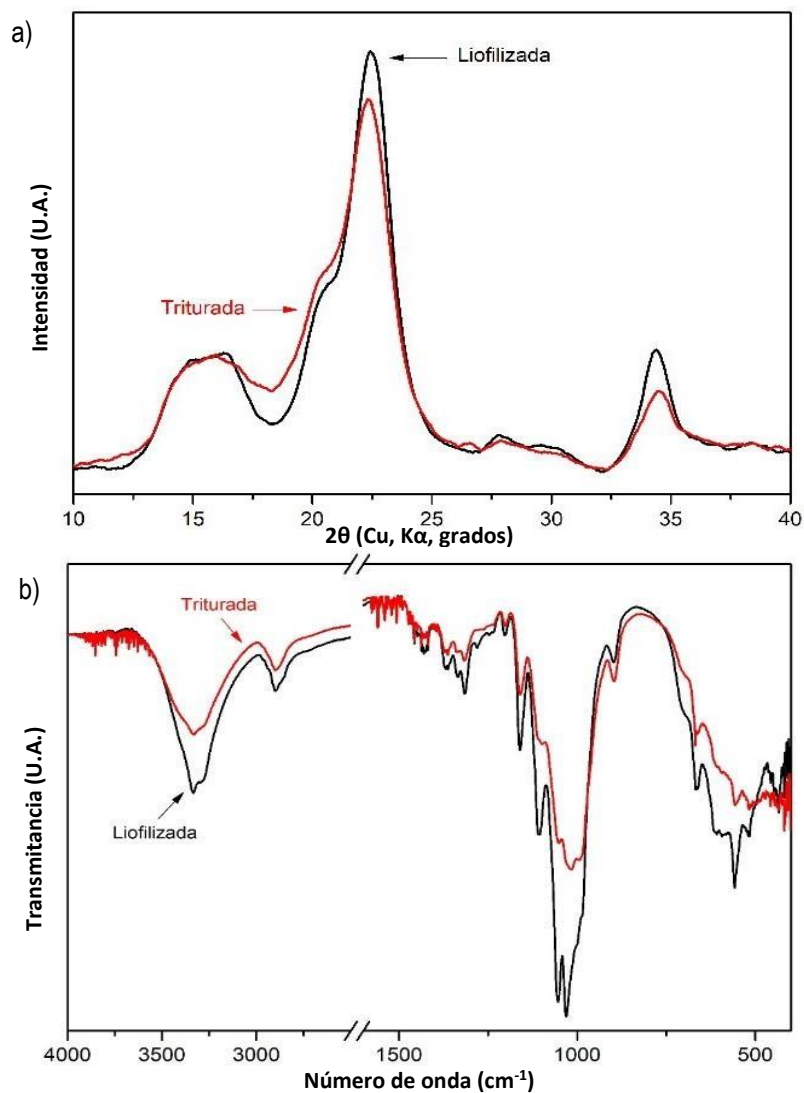


Figura 34. a) DRX y b) FTIR de CNC's de *Typha Domingensis* con diferentes pretratamientos.

Otra diferencia notable entre estas dos muestras, se presenta a través de la Microscopía Electrónica de Barrido, mostrada en la Figura 35. Las figuras a) y b), son las muestras que fueron previamente trituradas, presentándose en escala de 1 μm y 200 nm, respectivamente. En la Figura 30 a) se señalan diversos puntos de aglomeraciones de nanocristales, lo que indica que aún después de los periodos de sonicación, no fue posible obtener una completa separación en ciertos puntos analizados mediante SEM, la Figura 35 b), enfoca uno de esos puntos, alcanzándose a apreciar que son aglomeraciones de una cantidad muy grande de nanocristales de celulosa. Las Figura 35 c) y d) pertenecen a la muestra liofilizada, y presentan una mucha menor cantidad de aglomeraciones, y las que se presentan cuentan con un menor tamaño. Otro punto diferencial entre ambas muestras, es que en cada uno de los puntos analizados por las micrografías, se aprecia una mayor cantidad de nanocristales, en las muestras que fueron liofilizadas, a pesar de ambas muestras tener exactamente la misma concentración (1 g/L). Este fenómeno es considerado meramente cualitativo, ya que mediante SEM, los puntos analizados son extremadamente pequeños y meramente aleatorios, pero lo que si fue constante es que en cada una de las micrografías, sin importar el punto analizado, se apreciaba una mayor densidad de cristales en la muestra liofilizada. Esto es atribuido, precisamente, a las aglomeraciones presentes en la muestra triturada, ya que se asume que al separar estos pequeños clusters, esos cientos o miles de nanocristales acumulados en ese punto, son dispersados en la muestra generando la apariencia de una densidad mayor.

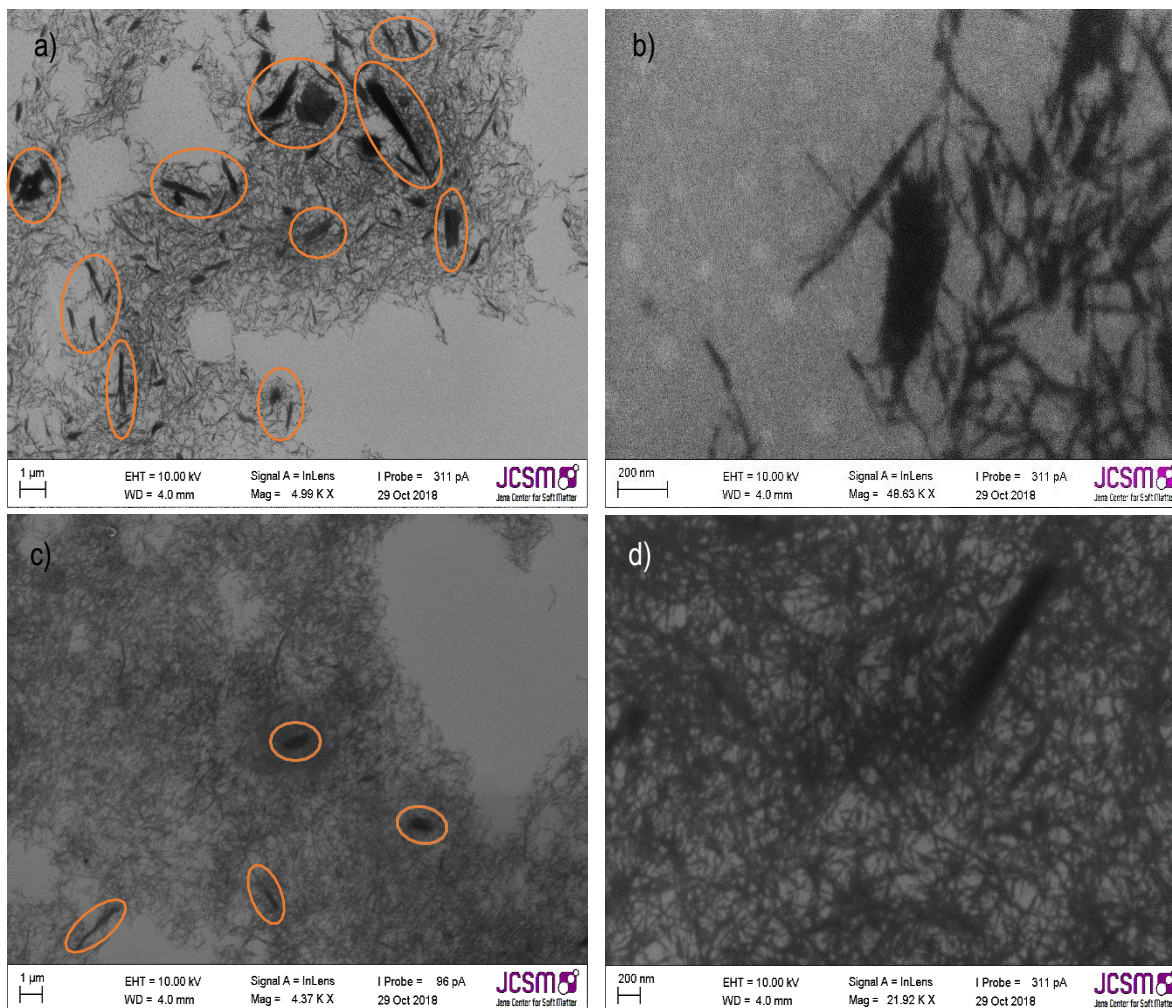


Figura 35. Comparación morfológica de CNC's de *Typha Domingensis* a) y b) muestra triturada, c) y d) muestra liofilizada.

La Figura 36 presenta una gráfica de barras con diámetro y longitud promedio, así como un histograma de distribución de tamaños para ambas muestras. En color rojo presenta la muestra liofilizada, que obtuvo un diámetro de 18.58 ± 5.23 nm con una longitud de 163.89 ± 50.39 nm, presentando una relación L/d (largo/diámetro) de 8.82, mientras que la muestra triturada (color azul) presentó 19.97 ± 8.9 nm de diámetro, con una longitud promedio de 192.47 ± 94.2 nm, con una relación L/d 9.64. Ambas diferencias pueden llegar a ser consideradas despreciables ya que se encuentran dentro del rango de error de la desviación estándar, lo que sí es relevante, es que esta misma desviación, es de prácticamente el doble en la muestra triturada, tanto en diámetro como en longitud, lo que representa una mayor homogeneidad

en los tamaños, ocasionada por el pretratamiento aplicado, en este caso la liofilización. Esta uniformidad en las dimensiones de los nanocristales es visible en los histogramas de distribución, en donde se distingue una casi perfecta distribución normal para el diámetro y una distribución asimétrica positiva para la longitud de la muestra liofilizada, mientras que en ambas medidas (diámetro y longitud) presentan una distribución multimodal.

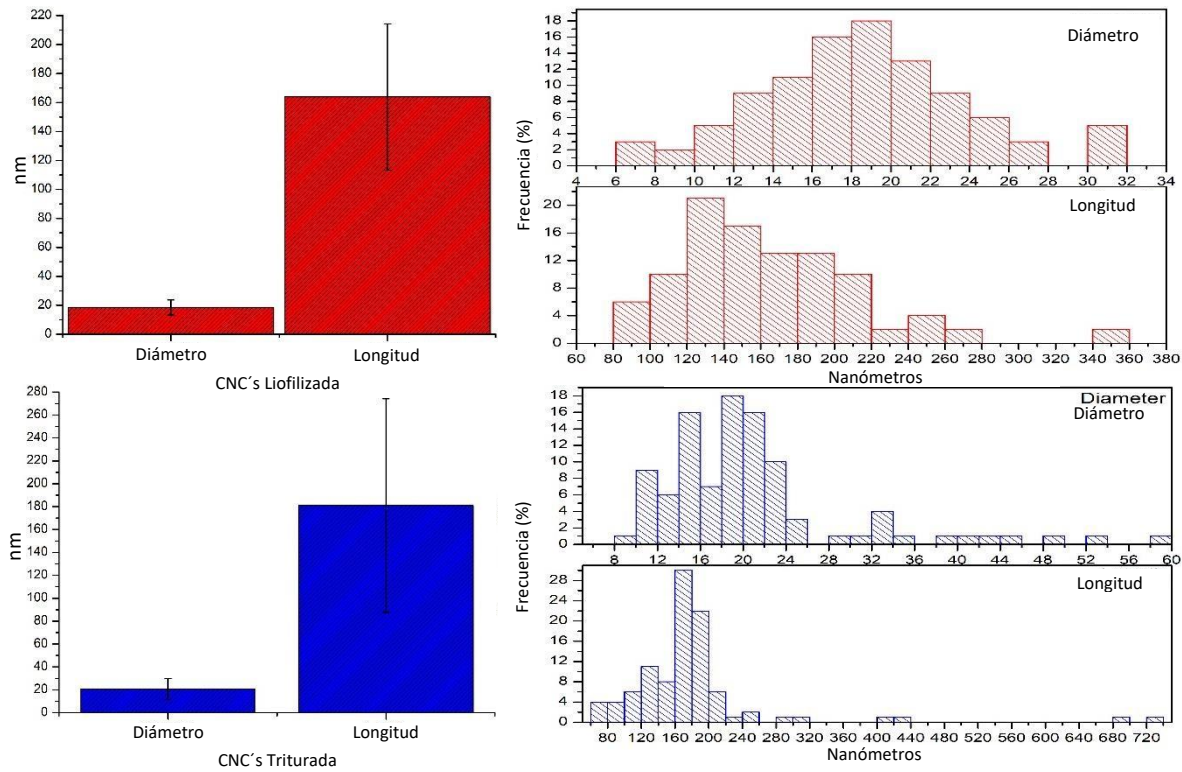


Figura 36. Tamaños promedio e histograma de distribución de CNC's de *Typha Domingensis* con diferentes pretratamientos.

4.2 RESULTADOS DE *EUPHORBIA ANTISYPHILITICA*

4.2.1 Difracción de Rayos X

La Figura 37 presenta los difractogramas de las fibras de *Euphorbia Antisyphilitica* “candelilla”, la muestra CBF es el bagazo de candelilla tras la extracción de cera por la empresa Multiceras S. A. de C. V., la cual presenta un patrón semi-amorfo con dos picos en $2\theta = 22.5$ y 35° correspondientes a los planos de red (200) y (004) de la celulosa I β . Como se explica en la sección 2.4.2, esta planta es tratada industrialmente para la extracción de cera en donde se lleva a cabo una reacción con agua – ácido sulfúrico, esto ocasiona que muestre algunos de los picos característicos de la celulosa. Esto representa una ventaja significativa para el uso de este bagazo como fuente de compuestos nanocelulósicos, en comparación de otro tipo de bioresiduos industriales, ya que la reacción con la solución de ácido sulfúrico promueve la deslignificación de las fibras facilitando los procesos de extracción de celulosa, blanqueado y aislamiento. Las muestras de celulosa de candelilla (CC) y candelilla blanqueada (BC) presentan el patrón característico, bastante similar al mostrado en la sección 4.1.1.

A través de la fórmula 2, se determinó el índice de cristalinidad, siendo de 56 % para CBF, 66 % para CC y 70 % para BC, estos valores son considerablemente altos en comparación con celulosa obtenida de distintos desechos, ya que se han reportado grados de cristalinidad entre 56 y 68 % para celulosa blanqueada, tomando como fuente el bagazo de caña [31] [32], por otra parte, la celulosa obtenida a partir de desechos industriales de algodón presenta índice de cristalinidad de 59 %.

Usando la ecuación de Sherrer (fórmula 1), se calculó el tamaño de cristal, obteniendo un valor de 6.6 nm para CC y 5.8 nm para BC. De igual manera que con la muestra de *Typha domingensis*, no fue posible la determinación de tamaño de cristal para el bagazo de candelilla (CBF).

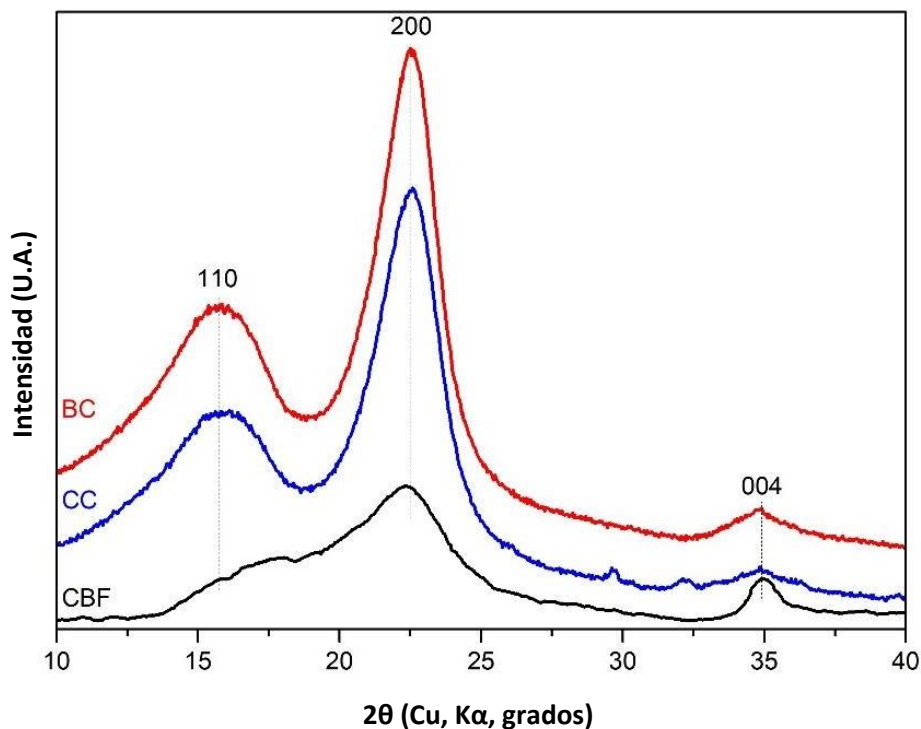


Figura 37. Difractograma de bagazo de *Euphorbia Antisyphilitica* (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).

4.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

El espectro FTIR de la Figura 38 muestra las bandas de absorción típicas de los compuestos ligninocelulósicos con pequeñas variaciones entre cada una de las muestras. Las bandas características de la celulosa se encuentran presentes a los 3450 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} y 897 cm^{-1} . Las señales a los 3450 cm^{-1} y 2917 cm^{-1} son similares a las presentadas en los espectros de las muestras de *Typha Domingensis*, y son generadas por los estiramientos de los grupos funcionales O–H y C–H. La muestra CBF presenta una banda con alta intensidad a los 2849 cm^{-1} , esta señal también se encuentra presente en la muestra CC, pero con menor intensidad, dicha banda corresponde a un estiramiento de grupos C–H típico de componentes hemicelulósicos [48] [100]. Esta reducción, y su subsecuente desaparición en la muestra BC, es muestra de la evidencia del tratamiento alcalino y del blanqueamiento para la remoción de hemicelulosa. Todas las muestras presentan una vibración de

flexión O – H alrededor de los 1640 cm^{-1} , ocasionadas por la absorción de agua [101]. La banda a los 1050 cm^{-1} es asignada a la vibración C – OH y la absorción presente a los 1315 cm^{-1} es asociada a los grupos alcohol de la celulosa. Solo la muestra BC presenta una señal a los 1430 cm^{-1} , el cual es conocido como “banda de cristalinidad” [17] [102], esto corrobora lo presentado en la sección anterior, en donde la muestra BC es la que contiene el mayor grado de cristalinidad con un 70 %. El pico a los 897 cm^{-1} es generado por la vibración C – H de la celulosa. En específico las absorciones a 1050 cm^{-1} y 897 cm^{-1} muestran un incremento significativo, este fenómeno es atribuido a la mayor proporción de compuestos celulósicos tras la remoción de los demás componentes presentes en el bagazo de candelilla como la lignina, hemicelulosa, ceras y extractivos [90].

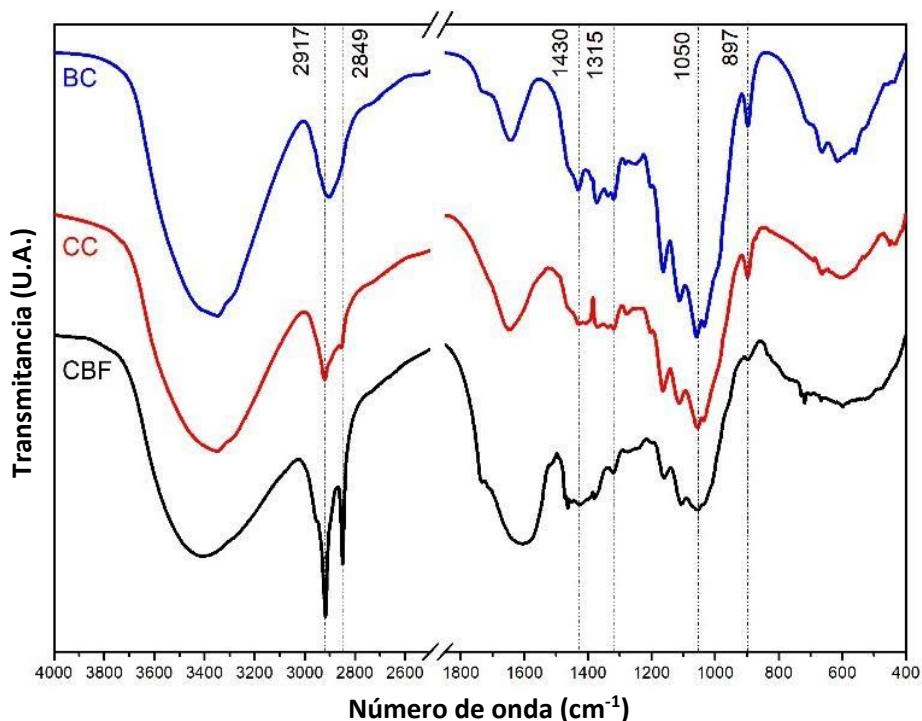


Figura 38. Espectro FTIR de bagazo de *Euphorbia Antisyphilitica* (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).

4.2.3 Análisis Termogravimétrico

Todas las muestras presentan una pérdida inicial de masa por debajo de los 150 °C debido a la evaporación de agua y de compuestos orgánicos volátiles presentes, seguido por la pérdida principal de masa ocasionada por la descomposición de las moléculas orgánicas [96]. La degradación térmica inicial se muestra a los 248 °C para CBF, 281 °C para CC y a los 272 °C para BC. Este comportamiento es prácticamente el mismo que el presentado en las muestras de *Typha Domingensis* (sA, sB, sC y sD), el cual fue discutido en la sección 4.1.3. Todas las curvas de la primera derivada de la pérdida de masa (ΔG) exhiben un único pico de degradación claramente marcado casi en la misma temperatura, 349 °C para CBF, 347 °C para CC y 344 °C para BC. En los residuos a los 600 °C es donde se encuentra la otra diferencia ya que pasa de tener 8.91 % la muestra CBF, a alcanzar un 2 % para BC.

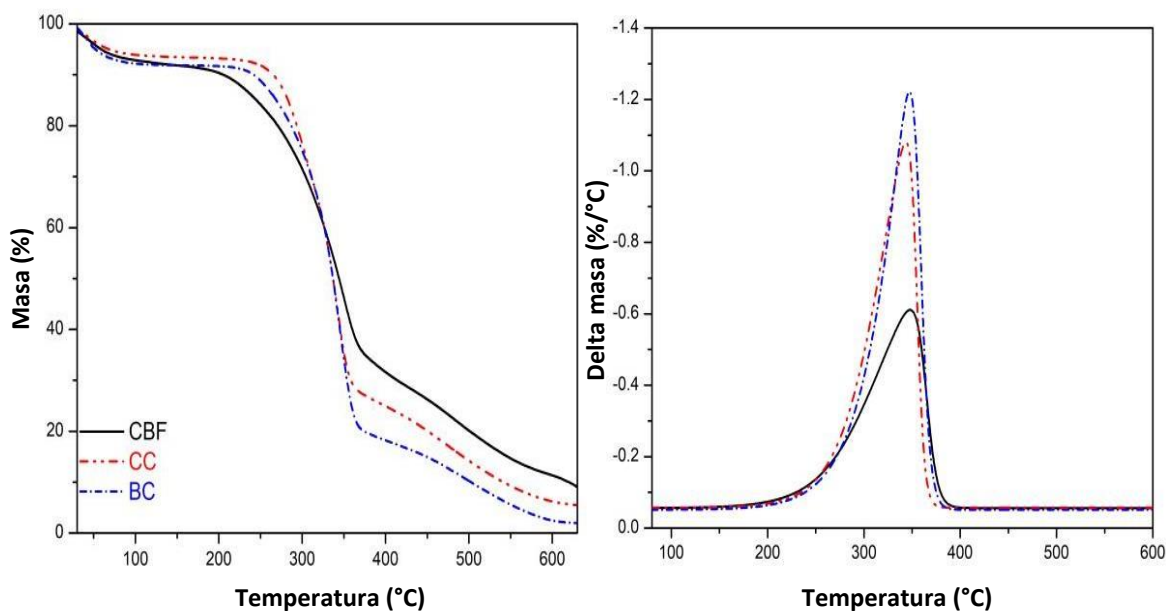


Figura 39. Curvas TGA y DG de bagazo de *Euphorbia Antisyphilitica* (CBF), celulosa (CC) y celulosa blanqueada (BC).

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías electrónicas de barrido son un indicativo del evidente cambio morfológico de las fibras de bagazo de *Euphorbia Antisyphilitca* tras los tratamientos a los que fueron sometidas. La Figura 40 a) presenta las fibras de bagazo de candelilla tras la extracción de cera (CBF), dichas muestras presentan diferentes tipos de ramificaciones con una gran variación de dimensiones, y en ciertos puntos se aprecian grandes aglomeraciones y fibras no completamente definidas con la presencia de partículas semiesféricas embebidas irregularmente en la superficie de las fibras, este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de tálides cubriendo las cavidades sobre las paredes celulares [47]. La Figura 40 b) (muestra CC) y la Figura 40 c) (muestra BC) presentan una reducción de dimensiones significativa con respecto a CBF, originado por la remoción de ceras, aceites, lignina, hemicelulosa y reducción de regiones amorfas presentes en el material inicial. Esto es soportado por DRX y FTIR donde se determinó el incremento en el índice de cristalinidad y el aumento de intensidad en algunas bandas por la alta concentración de compuestos celulósicos. La muestra CBF presentó un diámetro promedio de $16.54 \pm 5.18 \mu\text{m}$, mientras que CC $5.64 \pm 2.18 \mu\text{m}$, hasta la alcanzar una media de $3.95 \pm 1.12 \mu\text{m}$ para BC. Lo cual representa una reducción del aproximada del 76 %.

Un fenómeno bastante interesante se presentó en ciertos puntos aislados de la muestra CBF, en donde se aprecian una especie de “nano-ramificaciones” en cierto fibras de bagazo de candelilla, tal y como lo muestra la Figura 41. Este particular fenómeno es atribuido al proceso de extracción de cera por parte de la empresa Multiceras S.A. de C.V., que cómo se explicó en la sección 2.4.2, se lleva a cabo a través de una reacción con una solución agua – ácido sulfúrico, en donde inevitablemente las fibras experimentan una especie de hidrólisis ácida, y siendo este el mismo principio de extracción de celulosa, genera en ciertos puntos, este tipo de “nano-ramificaciones” debido al ataque el ácido realiza a la superficie de la planta, llegando a remover regiones amorfas muy específicas. Estas “nano-ramificaciones cuentan con una longitud entre 200 y 400 nm y podrían representar la facilidad con la que se podría llevar a cabo la obtención de nanocristales a través de la hidrólisis ácida a partir de este tipo de bio residuo industrial, lo cual representa una gran ventaja competitiva en comparación a otro tipo de residuos como bagazo de caña, residuos industriales de algodón o desecho sólidos urbanos [34] [35].

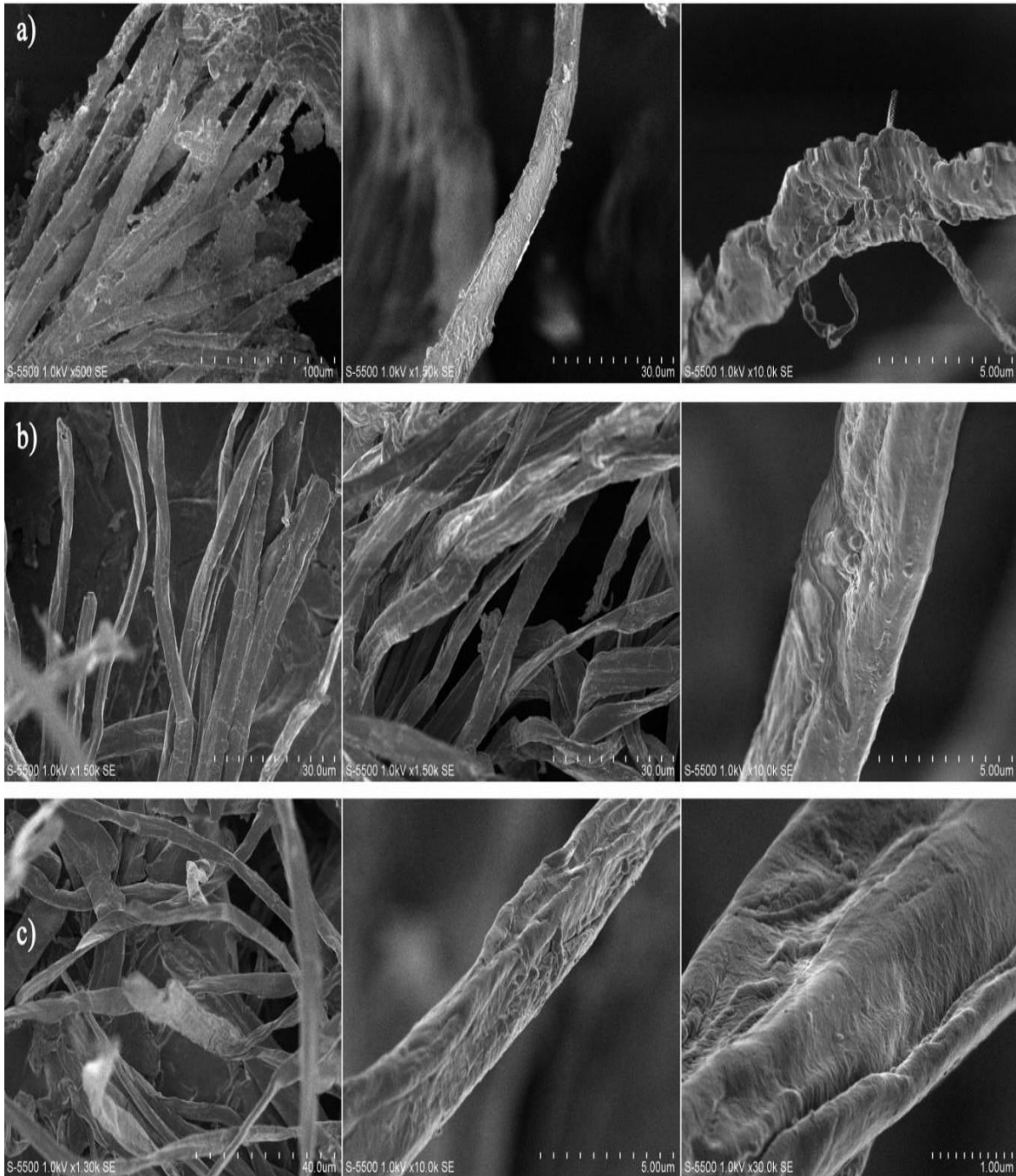


Figura 40. Microscopía electrónica de barrido de bagazo a) *Euphorbia Antisyphilitica* (CBF), b) celulosa (CC) y c) celulosa blanqueada (BC).

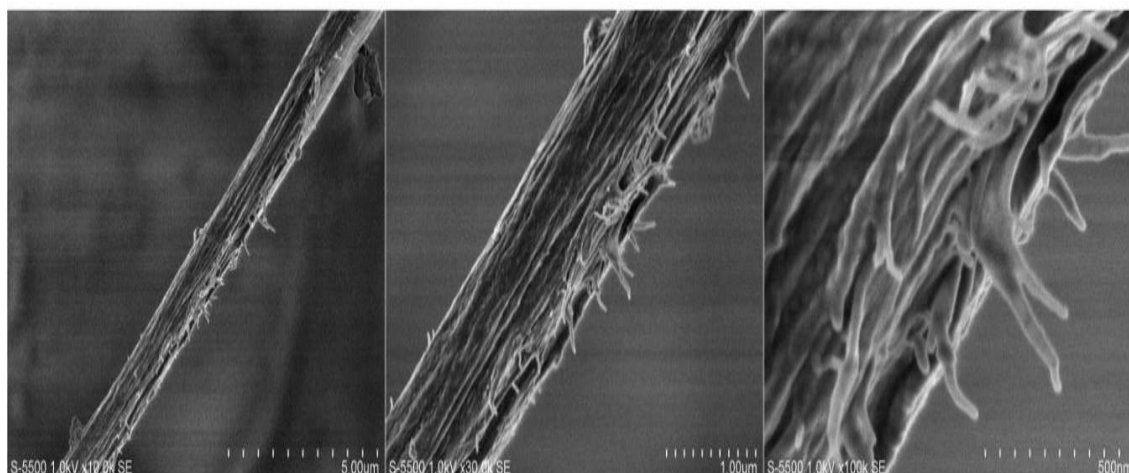


Figura 41. Microscopía electrónica de barrido de CBF con "nano-ramificaciones"

La Figura 42 muestra micrografías de barrido de soluciones de CNCs obtenidos mediante hidrólisis ácida (CNC_H) y por TEMPO (CNC_T) a una concentración de 1 g/L. Ambas técnicas se encontraron altamente efectivas para el proceso de extracción de nanocristales, presentando una buena dispersión a esta concentración. El diámetro de los nanocristales es bastante similar para ambas muestras, obteniendo un promedio de 17.76 ± 6.83 nm para CNC_H (12.4 L/d) y 16.11 ± 7.38 para CNC_T (19.28 L/d), esta pequeña diferencia en diámetro puede llegar a ser despreciable debido a que esta diferencia se encuentra en el rango de la desviación estándar que presenta el análisis realizado. Estos diámetros son bastante parecidos a los obtenidos en fuentes como bagazo de caña de azúcar [20], cascara de piña [22] y algodón [27]. Por otro lado, la longitud promedio de los nanocristales si presenta una diferencia significativa, representando casi un 40 % de diferencia. En CNC_H se obtuvo una media de 220.34 ± 82.20 nm mientras que para CNC_T se presentó una media de 310.64 ± 90.01 nm. La longitud de los nanocristales de la muestra CNC_T es similar a las obtenidas a partir de soya [24] y Capin Dourado [19]. Esta diferencia puede representar una referencia importante cuando la prioridad en la extracción sea obtener un menor tamaño de los nanocristales. La Figura 43 muestra los histogramas comparativos del diámetro y longitud de CNCs obtenidos mediante hidrólisis ácida y oxidación mediada por TEMPO.

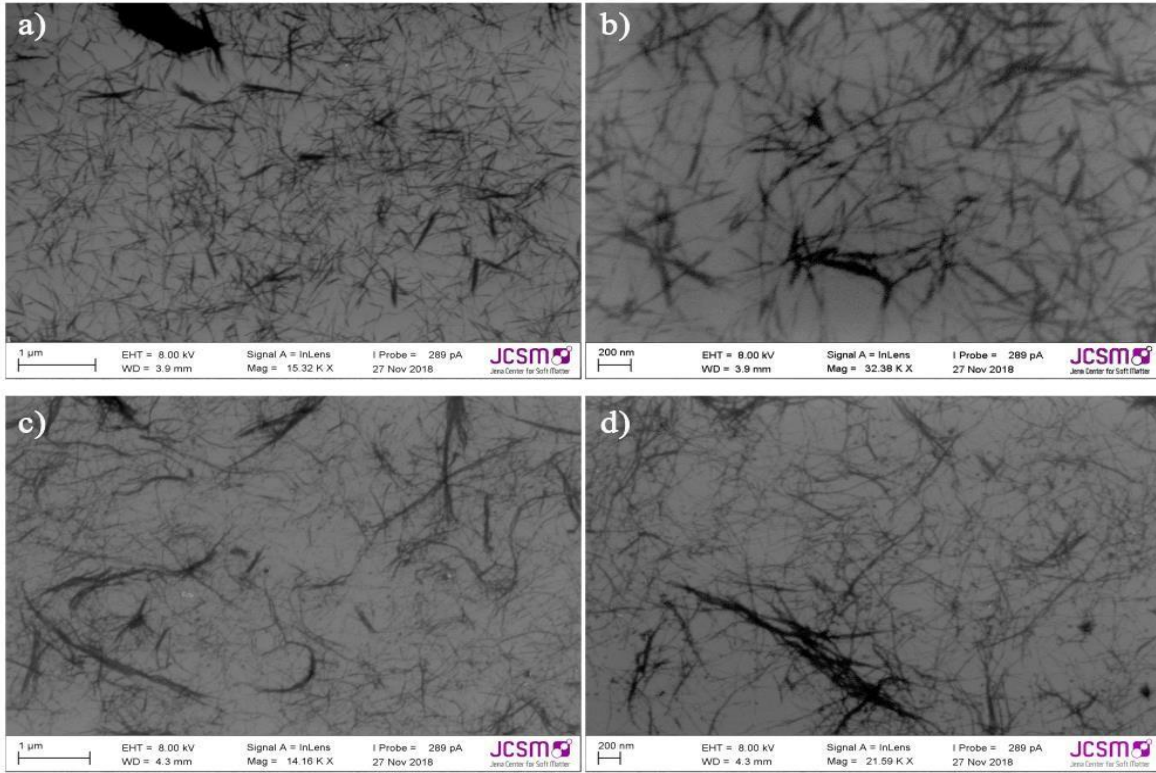


Figura 42. Microscopía electrónica de barrido a) y b) CNCH, c) y d) CNCT.

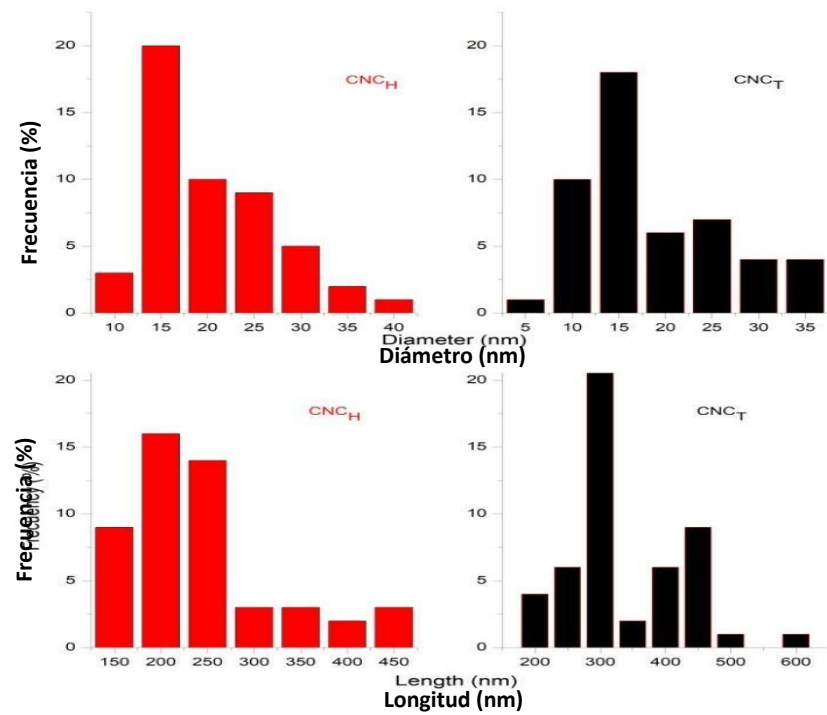


Figura 43. Histograma de distribución de diámetro y longitud de muestras CNCH y CNCT.

4.2.5 Propiedades estructurales, químicas y térmicas de nanocristales de *Euphorbia Antisyphilitica*.

La Figura 44 presenta los difractogramas de rayos x, el espectro infrarrojo y el análisis termogravimétrico de las muestras de nanocristales. Tanto DRX como FTIR presentan comportamiento bastante similares para ambas muestras (CNC_H y CNC_T). Con respecto al difractograma, la única diferencia es que CNC_H muestra una intensidad un poco mayor en el pico correspondiente al plano de red (200) en $2\theta = 22.21^\circ$, lo que implica un mayor grado de cristalinidad, la cual fue de 77 %, a diferencia de CNC_T que obtuvo un 73 % en su índice de cristalinidad. El ancho de este pico es casi idéntico en ambas muestras, pero el tener una menor intensidad, ocasiona que, según la fórmula de Sherrer [85], la muestra CNC_T presente un tamaño de cristal menor, siendo 3.6 nm para esta, en comparación con CNC_H con 4.0 nm. Esto es corroborado por el análisis de mediciones realizado a partir de las micrografías de barrido, en donde CNC_T obtuvo un menor diámetro de cristal, encontrando alrededor del 1 % de los nanocristales con un diámetro menor a 5 nm como lo muestra el histograma de la Figura 44. De igual manera, el FTIR solo presenta una diferencia significativa alrededor de los 1600 cm^{-1} . Esta banda es asignada a los grupos carboxilos generados por la reacción de oxidación mediante TEMPO, esta señal representa el empalme de la vibración simétrica de COO en los 1580 cm^{-1} y el estiramiento de grupos C=O en los 1753 cm^{-1} [103]. Las demás bandas presentes en ambas muestras, a los 2900 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 897 cm^{-1} y 710 cm^{-1} , son prácticamente idénticas y fueron descritas en la sección 4.2.2.

La Figura 44 c) y d) (TGA y DG) presenta, para ambas muestras, una pequeña pérdida de masa a bajas temperaturas ($< 120^\circ\text{C}$) debido a la evaporación de la humedad absorbida por las muestras [97]. CNC_T presenta un comportamiento similar a las muestras de nanocristales obtenidas de *Typha domingensis*, con un pico principal de degradación a los 342°C . CNC_H presenta una degradación en dos picos claramente identificados, el primero, con la principal pérdida de masa a los 251°C , el cual es ocasionado por la descomposición de los grupos sulfato presentes en la superficie de los nanocristales [104], seguido por el segundo pico de degradación térmica a los 350°C debido a la depolimerización de las moléculas de celulosa. El comportamiento de CNC_H es completamente distinto a las demás muestras analizadas (*Typha domingensis*/*Euphorbia antisyphilita*-TEMPO), esto se atribuye a una sobreexposición al ácido sulfúrico, ya que la bagazo recibido por la empresa Multiceras S.A. de C.V. fue

sometido a la extracción de cera, la cual se realiza en presencia de una solución de ácido sulfúrico, al volverse a someter dichas muestras a una hidrólisis ácida, con el mismo tipo de ácido, propicia la formación de una cantidad considerable de grupos sulfatos sobre los nanocristales y ha sido reportado que el incremento en el contenido de grupos sulfatos desplaza la degradación térmica inicial a una menor temperatura [105].

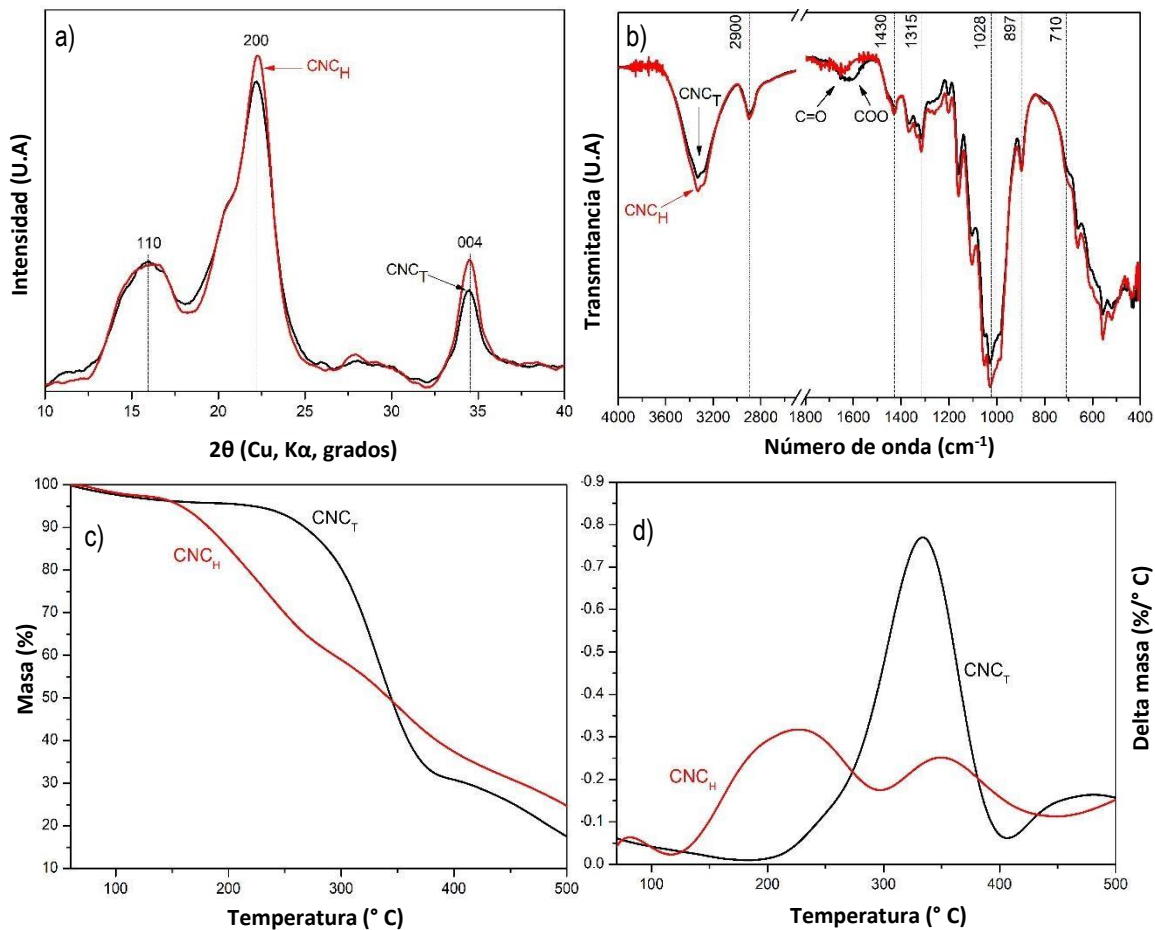


Figura 44. a) DRX, b) FTIR, c) TGA y d) DG de CNC_H y CNC_T.

4.2.6 Titulación conductimétrica

Las curvas generadas a partir de la titulación conductimétrica de las muestras CNC_T y CNC_H son mostradas en la Figura 45. El punto de inflexión de las curvas, el cual es determinado por la intersección marcada, representa la neutralización de los grupos ácidos carboxilos. Este punto se obtuvo a los 18.78 mL de la solución NaOH (0.01 M) para CNC_T , mientras que para CNC_H fue a los 17.12 mL. Este punto de neutralización está relacionado con el contenido de sulfuros (% S) o con el contenido de grupos carboxilos (% COOH), dependiendo del método de obtención de los nanocristales, y estos contenidos fueron determinados a partir de la fórmula (5). Al mismo tiempo es posible determinar el grado de oxidación (DO), con la fórmula (4) [80] [90] [106]. En la muestra CNC_T se encontró un DO de 0.0695 (2.25 % COOH), mientras que para CNC_H fue 0.0289 (1.62 % contenido de sulfuro). A partir de estas cantidades se encontró una densidad de carga de 2.135 e/nm² para CNC_H y 1.933 e/nm² para CNC_T ; estos cálculos fueron realizados asumiendo que los nanocristales de celulosa presentan una forma geométrica de prisma rectangular [46], a partir de los datos promedio obtenidos en las mediciones y asumiendo una densidad de los nanocristales de celulosa de 1.6 g/cm³ [90]. Estos valores de contenido de sulfuro o de grupos carboxilo y de la densidad de carga, son ligeramente mayores a los reportados en la literatura [46] [90] [107], se asume que esta diferencia en los valores es ocasionada por la mayor dimensión de los nanocristales, por lo que cada nanocristal contiene en promedio más grupos OH o COOH en la superficie, causando que tengan una mayor carga superficial.

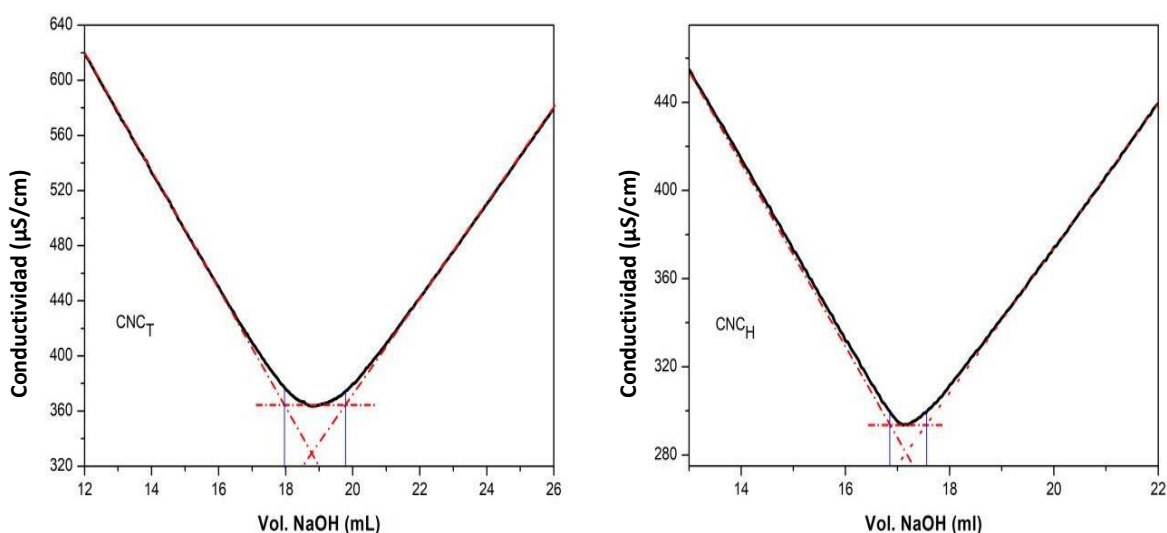


Figura 45. Titulación conductimétrica de CNC_T y CNC_H .

CONCLUSIONES.

En este trabajo se abordaron técnicas como hidrólisis ácida a partir de ácido sulfúrico, con diferentes pretratamientos, y oxidación mediada por TEMPO, en dos diferentes fuentes (*Typha Domingensis* y *Euphorbia Antisyphilitica*) una acuática y otra desértica, analizando las propiedades estructurales, químicas, morfológicas y térmicas, durante todo el proceso, para de esta manera evaluar tanto las técnicas, como las fuentes de extracción de celulosa.

Los resultados de las caracterizaciones de ambas fuentes sin tratamiento, del proceso de extracción de celulosa y blanqueamiento, se apegan fielmente a la teoría, en donde se distingue la disminución de los componentes iniciales (en la planta) no deseados, y manteniendo la presencia de celulosa así como la pérdida de color, aceites y licores presentes originalmente. Estructuralmente, las muestras aumentaban su cristalinidad y presentan una mejor estabilidad térmica, después de los tratamientos.

Con el tule (*Typha Domingensis*) se realizaron dos diferentes pretratamientos antes de la hidrólisis ácida, uno de ellos fue triturar la muestra en un molino de cuchillas y tamizarlo para obtener un polvo homogéneo y de esta manera facilitar el aislamiento de nanocristales. En el segundo pretratamiento la muestra fue sometida primeramente a agitación mecánica en agua, seguida por un proceso de sonicación y finalmente liofilización para solidificar la muestra. Ambas muestras presentan diferencias significativas entre sí. En ambos casos, para esta planta, fue usada una concentración de ácido sulfúrico de 50 %, la cual ya era menor al promedio que es alrededor de 64 %, a 45 °C, pero el segundo pretratamiento (sonicación/liofilización) fue en el que se mostraron mejoras significativas, ya que presentó una reducción en el tiempo de reacción de aproximadamente el 45% (de 45 a 25 min). Esto se debe a que mediante este pretratamiento, se promueve la separación del material mediante la fuerza ultrasónica aplicada en la sonicación, generando así una muestra en forma de gel, que tras ser liofilizada, se presenta en forma de cristales con una densidad considerablemente menor a la muestra en polvo. Al homogenizar el tamaño de la muestra a nivel microscópico se genera una solución de nanocristales con mayor homogeneidad, reduciendo la frecuencia y el tamaño de las aglomeraciones presentes, en comparación con la muestra triturada, aunado a la reducción del longitud promedio de los nanocristales en un 15 % y aumentando la cristalinidad hasta un 89 %. Mostrando así que el pretratamiento constituido por agitación, sonicación y

liofilización, es más efectivo, generando un menor tiempo de reacción, lo que se refleja en un consumo energético más bajo, una mejor dispersión de los nanocristales, reduciendo las aglomeraciones, una reducción de la longitud promedio y un incremento del 11 % en la cristalinidad.

Se obtuvieron soluciones de nanocristales, a partir de la candelilla (*Euphorbia Antisyphilitica*), mediante hidrólisis ácida (CNC_H) y oxidación mediada por TEMPO (CNC_T). En la hidrólisis ácida fue necesaria una concentración del 64 %, para obtener una completa separación de los nanocristales, a 45 °C por 20 minutos. Este es un tiempo bajo, en comparación con lo encontrado en la literatura que ronda entre los 45 y 60 minutos en promedio. Este considerablemente menor tiempo de reacción, es debido al tratamiento recibido por la planta en el proceso de extracción de cera, en donde se genera una especie de hidrólisis, lo cual ayuda a la extracción y aislamiento de nanocristales, ya que el ácido utilizado en el proceso industrial, ataca las fibras de candelilla, promoviendo que en las reacciones futuras, sea más sencillo la separación de todos los componentes no deseados en la muestra, y que se lleve a cabo la hidrólisis ácida de manera más rápida. La muestra CNC_T presenta nanocristales con una longitud promedio 40 % mayor y con un índice de cristalinidad del 73 %, en comparación con el 77 % de cristalinidad para CNC_H. Esto es ocasionado a que la reacción de hidrólisis es más agresiva con la celulosa, logrando incluso romper los nanocristales, para así tener una menor longitud y al mismo tiempo mayor cristalinidad. Otra diferencia, es la presencia de grupos carboxilos (C = O, COO) en CNC_T, lo cual es generado por la conversión selectiva de grupos hidroxilos, por consecuencia un mayor grado de oxidación 0.069, lo que lo hace más propenso a ser compatible con polímeros, dado que CNC_H muestra un grado de oxidación de 0.028. La densidad de carga es mayor en CNC_H (2.135 e/nm²) que en CNC_T (1.933 e/nm²), debido al menor área superficial de los nanocristales.

Ambas plantas muestran factibilidad para ser usadas como fuente de nanocristales de celulosa, presentando cada una ciertas ventajas. El tule por su amplia disponibilidad y la naturaleza de planta (exótica invasora) puede ser considerada potencialmente, ya que con el pretratamiento adecuado, la solución de CNC's alcanza un índice de cristalinidad del 89 %, en condiciones de reacción más favorables, concentración, temperatura y tiempo menor que el promedio de lo presentado en la literatura. La candelilla, al ser un subproducto industrial, presentaría una mejora a la cadena de valor, ya que en lugar de ser tratado como un desecho, pudiera ser utilizado como fuente viable de nanocristales, obteniendo

características morfológicas similares a las de otras fuentes investigadas, pero mediante hidrólisis ácida se tiene una disminución en el tiempo de reacción de por lo menos 50 %, lo que teóricamente pudiera significar una mayor tasa de producción. Por TEMPO se obtienen longitudes de CNCs 40 % más grandes, pero con un grado de oxidación mayor, lo que genera una mejor compatibilidad al ser usado como refuerzo en una matriz polimérica.

Dependiendo de la aplicación y características específicas requeridas para los CNCs, se decide entre cualquier fuente y/o técnica de extracción, pero es evidente que por lo menos técnicamente, ambas fuentes son viables, y los métodos, eficientes.

REFERENCIAS.

- [1] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink y A. Bohn, «Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material.,» *Angewandte Chemie*, p. (44) 3358 – 3393., 2005.
- [2] S. B. Ghosh, «The use of biobased nanofibres in composites.,» *Biofiber Reinforcements in Composite Materials. Chapter*, p. (19) 571 – 647., 2015.
- [3] T. H. Wegner, «Cellulosic Nanomaterials: Sustainable Materials of Choice for the 21st Century.,» de *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*, United States of America, TAPPI PRESS, 2013, pp. 3 - 8.
- [4] Y. Habibi, L. Lucia y O. Rojas, «Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications.,» *Chemical Reviews.*, p. (110) 3479 – 3500., 2010.
- [5] J. Shatkin y T. Wegner, «Market projections of cellulose nanomaterial enabled products. Part 1: Applications.,» *TAPPI JOURNAL*, vol. 13, pp. 9- 16, 2014.
- [6] J. K. C. Rose, *The Plant Cell Wall*, New York: Blackwell Publishing, 2003.
- [7] G. Tsoumis, *Science and technology of wood. Structure, properties, Utilization.*, Thessaloniki, Grecia.: Verlag Kessel, 1991.
- [8] S. Kalia., B. Kaith y I. Kaur, *Cellulose Fibers: Bio and Nanopolymer composites. Green Chemistry and Technology*, New York, USA.: Springer., 2011.
- [9] T. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites.*, New York, USA.: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [10] T. P. Nevall, *Cellulose chemistry and its applications.*, New York, USA.: Wiley, 1985.
- [11] R. Rowell, J. Han y J. Rowell, «Characterization and Factors Effecting Fiber Properties.,» *Natural Polymers and Agrofibers Composites.*, pp. 115 - 135, 2000.
- [12] J. Brandrup, *Polymer handbook*, Wiley, 1999.
- [13] B. Ranby, «Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles.,» *Acta Chemica Scandinava*, vol. 3, pp. 649 - 650, 1949.
- [14] B. Ranby, «Fibrous macromolecular systems cellulose muscle. The colloidal properties of cellulose micelles.,» *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 11, pp. 158 - 164, 1951.
- [15] N. Savadekar y S. Mhaske, «Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films.,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, pp. 146 - 151., 2012.
- [16] E. Liyaskina, V. Revin, E. Paramonova, M. Nazarkina, N. Pestov, N. Revina y S. Kolesnikova, «Nanomaterials from bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing.,» *Journal of Physics: Conferences Series*, 2017.
- [17] M. Salari, M. Khiabani, R. Mokarram, B. Ghanbarzadeh y H. Kafil, «Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from bacterial cellulose produced in sugar beet molasses and cheese whey media.,» *International Journal of Biological Macromolecules.*, vol. 122, pp. 280 - 288, 2019.
- [18] B. Youssef, A. Soumia, E. Mounir, C. Omar, L. Abdelaziz, E. Mehdi y Z. Mohamed, «Preparation and properties of bionanocomposites films reinforced with nanocellulose isolated from Moroccan alfa fibers.,» *AUTEX Research Journal*, vol. 3, pp. 164 - 172, 2015.

- [19] G. Siquiera, A. Houssein, J. Bras y A. Dufresne, «High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado),» *Cellulose*, vol. 17, pp. 289 - 298, 2010.
- [20] A. Mandal y D. Chakrabarty, «Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization,» *Carbohydrate Polymers*, pp. (86) 1291 - 1299, 2011.
- [21] C. Castro, M. Diaz, F. Delgado, A. Rodas y S. Godavarthi, «Purification of cellulose from rice husk for the synthesis of nanocellulose,» *Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology*, pp. (16) 569 - 572, 2016.
- [22] H. Dai, S. Ou y H. Huang, «Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application,» *Cellulose*, pp. doi.org/10.1007/s10570-018-1671-0, 2018.
- [23] R. Dos Santos, W. Flauzino, H. Alves, D. Ferreira, N. Oliveira y D. Pasquini, «Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste.,» *Industrial Crops and Products*, pp. (50) 707 - 714, 2013.
- [24] L. Wang, R. Kumar y L. Zhang, «Investigation into hemp fiber and whisker reinforced soy protein composites,» *Frontiers of Chemistry in China*, vol. 3, pp. 313 - 320, 2009.
- [25] N. Chand, S. Chandra y R. Singh, «Development and characterization of sisal nanofiber reinforced polyolefin composites.,» *Journal of Scientific Research and Reviews*, pp. (3) 26 - 32, 2012.
- [26] G. Paschoal, C. Muller, G. Carvahlo, C. Tischer y S. Mali, «Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls,» *Quimica Nova*, vol. 4, pp. 478 - 482, 2015.
- [27] E. Teixeira, A. Correa, A. Manzoli, F. Lima, C. Ribeiro y L. Caparelli, «Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers,» *Cellulose*, vol. 17, pp. 595 - 606, 2010.
- [28] S. Beck, M. Roman y D. Gray, «Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystals suspensions,» *Biomacromolecules*, vol. 6, pp. 1048 - 1054, 2005.
- [29] H. Vieyra, U. Figueroa, A. Guevara, B. Vergara, E. San Martín y M. Aguilar, «Optimized Monitoring of Production of Cellulose Nanowhiskers from *Opuntia ficus-indica* (Nopal Cactus),» *International Journal of Polymer Science*, pp. 1 - 9, 2015.
- [30] A. Kumar, Y. Negi, V. Choudhary y N. Bhardwaj, «Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2, pp. 1 - 8, 2014.
- [31] P. Fernandes, H. Jacobus, M. Cioffi, D. Mulinari, M. Da Luz y M. Pinto, «Sugar cane bagasse pulping and bleaching: Thermal and mechanical characterization,» *Bioresources*, vol. 6, pp. 2471 - 2482, 2011.
- [32] R. Kord, R. Brown, T. Tsuzuki y T. Rainey, «A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers extracted from bagasse using acid and ball milling methods,» *Advance in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 1 - 9, 2016.
- [33] J. Sun, X. Sun, H. Zhao y R. Sun, «Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 84, pp. 331 - 339, 2004.
- [34] M. Hietala, K. Varrjo, L. Berglund, J. Soini y K. Oksman, «Potential of municipal solid waste paper as raw material for production of cellulose nanofibers.,» *Waste Management.*, vol. 80, pp. 319 - 326, 2018..

- [35] S. Sheng, Z. Meiling, L. Chen, H. Wensheng y Y. Zhifeng, «Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method.,» *Waste Management.*, vol. 82, pp. 139 - 146, 2018.
- [36] L. Valentini, S. Bittolo, E. Fortunati y J. Kenny, «Preparation of transparent and conductive cellulose nanocrystals/graphene nanoplatelets films,» *Journal of Material Science*, vol. 49, pp. 1009 - 1013, 2014.
- [37] N. Ucar, E. Bahar, M. Oksuz, A. Onen, Y. Wang, M. Ucar, O. Ayaz y A. Demir, «Nanocomposite polymer produced from polypropylene and nanocellulose whiskers,» *Polymer Composites*, pp. 95 - 98, 2011.
- [38] H. Lee, S. Hamid y S. Zain, «Conversion of ligninocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process.,» *The Scientific World Journal*, pp. 1 - 20, 2014.
- [39] A. Kumar, Y. Negi, V. Choudhary y N. Bhardwaj, «Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from sugarcane bagasse as agro waste,» *Journal of Materials Physics and Chemistry*, vol. 2, pp. 1 - 18, 2014.
- [40] S. Arola, Biochemical modification and functionalization of nanocellulose surface, Finlandia: Juvenes Print, 2015.
- [41] J. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R. Marchessault y D. Gray, «Helicoidal self ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 14, pp. 170 - 172, 1992.
- [42] E. Pulido, A. Morales, C. Castro, M. Zamudio, T. Heinze y K. Andreas, «Isolation of cellulose nanocrystals from *Typha Domingensis* named southern cattail using a batch reactor.,» *Fibers and Polymers*, vol. 20, pp. 1136 - 1144, 2019.
- [43] A. Isogai, T. Saito y H. Fukuzumi, «TEMPO-oxidized cellulose nanofibers.,» *Nanoscale*, vol. 3, pp. 71 - 85, 2011.
- [44] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama y A. Isogai, «Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose.,» *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 2485 - 2491, 2007.
- [45] T. Saito y A. Isogai, «TEMPO- mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystals structures of the water insoluble fractions.,» *Biomacromolecules*, vol. 5, pp. 1983 - 1989, 2004.
- [46] T. Abitol, «Surface charge influence on the phase separation and viscosity of cellulose nanocrystals.,» *Langmuir*, vol. 34, pp. 3925 - 3933, 2018.
- [47] N. Cesar, M. Pereira, V. Botaro y A. Menezes, «Cellulose nanocrystals from natural fiber of the macrophyte *Typha domingensis*: extraction and characterization,» *Cellulose*, pp. (22) 449 - 460, 2015.
- [48] A. Morales, M. Ponce, H. Salas, T. Lozano, M. Zamudio y P. Lafleur, «Preparation and characterization of candelilla fiber (*Euphorbia antisiphilitica*) and its reinforcing effect in polypropylene composites.,» *Cellulose*, vol. 6, pp. 3839 - 3849, 2015.
- [49] S. Newman, J. Schuette, J. Grace, K. Rutchev, T. Fontaine, K. Reddy y M. Pietrucha, «Factors influencing cattail abundance in the northern Everglades.,» *Aquatic botany*, vol. 60, pp. 265 - 280, 1998.
- [50] E. Ebrahim, K. Shaltout y T. Aseada, «Modeling growth dynamics of *Typha domingensis* (Pers) Poir. ex Steud. In lake Burullus, Egypt.,» *Ecological Modelling*, pp. (243) 63 - 72, 2012.
- [51] I. Bruquetas y J. Neiff, «Decomposition and colonization by invertebrates of *Typha latifolia* L. litter in Chaco cattail swamp (Argentina),» *Aquatic Botany*, pp. (40) 185 - 193, 1991.

- [52] S. Heynes, M. González, L. Ruacho, M. González y I. López, «Vegetación de humedales del municipio de Durango, Durango, México.,» *Revista Mexicana de Biodiversidad.*, pp. (88) 358 - 364, 2017.
- [53] O. Camarena, J. Aguilar, R. Vega y J. Lomelí, Control integral de maleza acuática en distritos de riego, Juitepec, Morelos. México.: IMTA, 2000.
- [54] J. Loaiza y M. Zamudio, «Characterization and use of tule (*Typha domingensis*) to obtain cellulose pulp in a biorefinery framework.,» *19th International Symposium of Wood, Fibre and Pulping Chemistry*, pp. 429 - 433, 2017.
- [55] W. Hodge y H. Sineath, «The Mexican Candelilla Plant and Its Wax,» *Economic Botany*, pp. (10) 134 - 154, 1956.
- [56] M. Rojas, M. León, S. Saucedo, A. Aguilar y C. Aguilar, «Chemical and structural characterization of Candelilla (*Euphorbia antisyphilitica* Zucc.),» *Journal of Medicinal Plants Research.*, vol. 7, pp. 702 - 705, 2013.
- [57] R. Rojas, S. Saucedo, M. De León, D. Jasso y C. Aguilar, «Past, present and future of candelilla,» *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, vol. 6, pp. 7 - 18, 2011.
- [58] S. Saucedo-Pompa, «Comportamiento de una cubierta nutraceutica de cera de candelilla en la calidad de vida de anaquel de aguacate.,» *XXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, pp. (7) 236 - 244, 2008.
- [59] J. Asacio, A. Aguilera, J. Matínez, R. Rodríguez y C. Aguilar, «*Euphorbia antisyphilitica* residues as a new source of ellagic acid.,» *Chemical papers*, pp. (64) 528 - 532, 2010.
- [60] R. Torres, «Forbes,» 2013. [En línea]. Available: El impacto que puede generar el uso de fibras naturales va mucho más allá de la industria automotriz. Inclusive ya se ha registrado el uso de compuestos nanocelulosos en industrias cementeras, textiles, aeroespaciales, de construcción, papelera, etc. gene. [Último acceso: 12 10 2018].
- [61] M. Arduñay, J. Claramunt, R. Arévalo, F. Parés, E. Aracri y T. Vidal, «Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar.,» *Bioresources*, vol. 7, pp. 3883 - 3894, 2012.
- [62] U. S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, «Forest Products Laboratory; Restoring America's Forests Through the Wise Use of Wood.,» USDA, Whashington D.C., 2013.
- [63] A. Svagan, A. Samir y L. Berglund, «Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell wall reinforced by native cellulose nanofibrils.,» *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 1263 - 1269, 2008.
- [64] American Forest & Paper Association., «Nanotechnology for the forest products industry, Vision and technology Roadmap,» AF&PA, Whashintong D.C., 2004.
- [65] K. Larsson, L. Berglund, M. Ankerfors y Lindström., «Polylactide Latex/Nanofibrillated cellulose bionanocomposites of high nanofibrillated cellulose content and nanopaper network structure prepared by a papermaking route.,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, pp. 2460 - 2466, 2012.
- [66] P. Quintus, «Bioproducts,» Marzo 2013. [En línea]. Available: <https://bioproducts.osu.edu/sites/obpic/files/d6/files/Nanocelluose-in-packaging.pdf>. [Último acceso: 15 01 2019].
- [67] A. Mathew, «Functional membranes/filters with anti/low-gouling surfaces for water purification through selective adsorption on biobased nanocrystals and fibrils,» *Lulea Tekniska Universitet Sweden*, 2012.

- [68] M. Williamson, «Nanocellulose on the cusp of commercialization?,» *Magazine for the International Pulp and Paper Industry.*, vol. 10, pp. 31 - 36, 2012.
- [69] R. Kolakovic, L. Peltonen, T. Laaksonen, K. Putkisto, A. Laukkanen y J. Hirvonen, «Spray-Dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient.,» *AAPS PharmSciTech*, vol. 12, pp. 1366 - 1373, 2011.
- [70] K. Manskinen, *Tesis doctoral "Utilization aspects of ashes and green liquor dregs from an integrated semichemical pulp and board mill".*, Aalto, Finland, 2013.
- [71] K. Merkel, H. Rydarowski, J. Kazimierczak y A. Bloda, «Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with ligninocellulosic fibres isolated from waste plant biomass as hemp.,» *Composites: Part B*, vol. 67, pp. 138 - 144, 2014.
- [72] B. Mathew, A. Lopes, S. Ferreira, L. Manzine, G. Molina, M. Kottaisamy, E. Nagarajan y S. Thomas, «Cellulose nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf for medical applications.,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, pp. 1790 - 1798, 2011.
- [73] K. Hill, B. Swiecki y J. Cregger, *The Bio-Based Materials Automotive Value Chain*, Washington, DC.: Center for Automotive Research, 2012.
- [74] A. Ashori, «Wood plastic composites as promising green composites for automotive industries.,» *Bioresources Technology*, pp. (99) 4661 - 4667, 2008.
- [75] H. Wu, Y. Zhang, W. Yuan, Y. Zhao, S. Luo, X. Yuan, L. Zheng y L. Cheng, «Highly flexible, foldable and stretchable Ni-Co layered double hydroxide/polyaniline/bacterial cellulose electrodes for high-performance all solid state supercapacitors.,» *Journals of Materials and Chemistry A.*, vol. 6, pp. 16617 - 16626, 2018.
- [76] X. Wu, J. Tang, Y. Duan, A. Yu, R. Berry y K. Tam, «Conductive Cellulose Nanocrystals with High Cycling Stability for Supercapacitor Applications.,» *Journals of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 19268 - 19274, 2014.
- [77] A. Mhraryan, M. Esmaeili, A. Razaq, D. Alexeichik y T. Lindström, «Influence of the nanocellulose raw material characteristic on the electrochemical and mechanical properties of conductive paper electrodes.,» *Journal of Material Science*, vol. 47, pp. 4463 - 4472, 2012.
- [78] L. Csoka, I. Hoeger, O. Rojas, I. P. J. Peszlen y P. Peralta, «Piezoelectric effect of cellulose nanocrystals thin films.,» *ACS Macro Letters*, vol. 1, pp. 867 - 870, 2012.
- [79] Multiceras S.A. de C.V., «MULTICERAS Blending With You.,» [En línea]. Available: www.multiceras.com. [Último acceso: 16 Abril 2018].
- [80] T. Abitol, E. Kloser y D. Gray, «Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis.,» *Cellulos*, pp. (20) 785 - 794, 2013.
- [81] E. Zielewicz, «Effects of ultrasonic disintegration of excess sewage sludge.,» *Applied Acoustics.*, vol. 103, pp. 182 - 189, 2016.
- [82] P. J. F. Carrera, J. Poyato y L. Perez, «Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles.,» *Institute of Physics Publishing.*, vol. 13, pp. 382 - 387, 2002.
- [83] S. Abd, S. Zain, R. Das y G. Centi, «Synergic effect of tungstophosphoric acid and sonication for rapid synthesis of crystalline nanocellulose.,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 138, pp. 349 - 355, 2016.
- [84] A. Poli, «Effect of sonication on the particle size of montmorillonite clays.,» *Journal of Colloid and Interface Science.*, vol. 325, pp. 386 - 390, 2008.

- [85] B. Cullity, *Elements of x-ray diffraction.*, United States of America: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.
- [86] S. Park, J. Baker, M. Himmel, P. Parilla y D. Johnson, «Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance,» *Biotechnology for biofuels*, vol. 3, pp. 1 - 10, 2010.
- [87] J. Gond, J. Li, J. Xu, Z. Xiang y L. Mo, «Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs.,» *RSC Advances*, vol. 7, pp. 33486 - 33493, 2017.
- [88] K. Weber, J. Delben, T. Bromage y S. Duarte, «Comparison of SEM and VPSEM imaging techniques with respect to *Stretococcus mutans* biofilm topography.,» *FEMS Microbiology Letters.*, vol. 2, pp. 175 - 179, 2014.
- [89] J. Foster, R. Moon, U. Agarwal, M. Bortner, J. Bras, S. Camarero, K. C. M. Chan, E. Cranston, S. Eichhorn, D. Fox, W. Hamad, L. Heux, B. Jean, M. Korey y W. O. K. Nieh, «Current characterization methods for cellulose nanomaterials.,» *Chemical Society Reviews.*, vol. 47, pp. 2609 - 2679, 2018.
- [90] C. Castro y D. Gray, «Chiral nematic phase formation by aqueous suspension of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium presulfate.,» *Cellulose*, pp. (21) 2567 - 2777, 2014.
- [91] Z. Hu, H. Marway, H. Kasem, R. Pelton y E. Cranston, «One pot water based hydrophobic surface modification of cellulose nanocrystals using plant polyphenols,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, pp. (5) 5018 - 5026, 2017.
- [92] C. Ciotir, J. Szabo y J. Freeland, «Genetic characterization of cattail species and hybrids (*Typha* spp) in Europe,» *Aquatic Botany*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquabot.2017.03.005>, 2017.
- [93] P. Zugenmaier, «Characterization and Structures,» de *Crystalline Cellulose and Derivatives*, Berlin, Springer, 2008, p. 208.
- [94] R. Marcos, W. Flauzino, H. Alves, D. Ferreira, N. Oliveira y D. Pasquini, «Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro waste,» *Industrial Crops and Products*, vol. 50, pp. 707 - 717, 2013.
- [95] S. Kejun, Z. Juntao, C. Ying, L. Zongwen, R. Lin y L. Cong, «Accelerating the degradation of green plant waste with chemical decomposition agents.,» *Journal of Environmental Management.*, vol. 92, pp. 2708 - 2713, 2011.
- [96] L. Xing, J. Gu, W. Zhang, D. Tu y C. Hu, «Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I,» *Carbohydrate Polymers.*, vol. 192, pp. 184 - 192, 2018.
- [97] N. Wang, E. Ding y R. Cheng, «Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups.,» *Polymer*, vol. 48, pp. 3486 - 3493, 2007.
- [98] S. Pallardy, «Vegetative Growth,» de *Physiology of woody plants*, Academic Press, 2007, pp. 39 - 86.
- [99] X. F. S. H. Z. R. C. S. J. X. Sun, «Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse,» *Polymer Degradation and Stability*, nº 84, pp. 331 - 338, 2004.
- [100] M. Paiva, I. Ammar, A. Campos, R. Cheikh y A. Cunha, «Alfa fibers: Mechanical, morphological and interfacial characterization.,» *Composites Science and Technology.*, vol. 67, pp. 1132 - 1138, 2006.

- [101] K. Prado y M. Spinacé, «Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses.,» *Biological Macromolecules.*, vol. 122, pp. 410 - 416, 2019..
- [102] D. Ciolacu, F. Ciolacu y V. Popa, «Amorphous cellulose - structure and characteization.,» *Cellulose Chemistry and Technology.*, vol. 45, pp. 13 - 21, 2011.
- [103] M. Ibrahim, A. Nada y D. Kamal, «Density functional theory and FTIR spectroscopy study of carboxyl group.,» *Indian Journal of Pure & Applied Physics.*, vol. 43, pp. 911 - 917, 2005.
- [104] P. Dhar, D. Tarafder, A. Kumar y V. Katiyar, «Effect of Cellulose Nanocrystals Polymorphs on Mechanical, Barrier and Thermal Properties of Poly(lactic acid) based bionanocomposites.,» *RSC Advances*, vol. 5, pp. 60426 - 60440, 2015.
- [105] M. Roman y W. Winter, «Effect of Sulfate Groups of Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose.,» *Biomacromolecules*, vol. 5, pp. 1671 - 1677, 2004.
- [106] E. Lam, A. Leung, Y. Liu, E. Majid, S. Hrapovic, K. Male y J. Luong, «Green strategy guided by raman spectroscopy for the synthesis of ammonium carboxylated nanocrystalline cellulose and the recovery of byproducts.,» *ACS. Sustainable Chemistry & Engineering.*, vol. 1, pp. 278 - 283, 2012.
- [107] X. Dong, J. Revol y D. Gray, «Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose.,» *Cellulose*, vol. 5, pp. 19 - 32, 1998.
- [108] A. Impola, *Base-catalyzed Reformation of Kraft Lignin for Carbon Fiber Precursors*, Freiburg, Germany, 2016.
- [109] T. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, United States of America: Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [110] AZO MATERIALS, «AZO MATERIALS,» [En línea]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=14309>. [Último acceso: 08 05 2018].
- [111] A. Pappu, V. Patil, S. Jain, A. Mahindrakar, R. Haque y V. Kumar, «Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review.,» *International Journal of Biological Macromolecules.*, vol. 78, pp. 449 - 458, 2015.
- [112] M. Postek, A. Vladár, J. Dagata y N. Farkas, «Development of the metrology and imaging cellulose nanocrystals,» *Measurement Science and Technology*, vol. 22, pp. 1 - 10, 2011.