

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica



Opción. - Titulación Integral  
Tesis profesional

### EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FIERRO EN NANOCELULOSA OBTENIDA A PARTIR DE BIOMASA DE CANDELILLA

Que para obtener el Título de  
Ingeniero Químico

Presenta  
Daniela García Castelán  
18071042

Asesor  
Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero  
Subdirección Académica  
Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica

Ciudad Madero, Tamaulipas, **08/Mayo/2023**

No. Oficio: O.0201/23

Asunto: Autorización de Impresión.

**C. DANIELA GARCÍA CASTELÁN**

**No. CONTROL 18071042**

De acuerdo al fallo emitido por el Jurado asignado para la revisión de su trabajo profesional, integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN

SECRETARIO: ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

VOCAL: JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA

SUPLENTE: MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO

Y considerando que llena todos los requisitos del reglamento de titulación en vigor del Sistema Nacional de Institutos Tecnológicos, doy a Usted autorización para que proceda a imprimir su trabajo profesional de la Opción **TITULACIÓN INTEGRAL (TESIS)**.

**"EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FIERRO EN NANOCELULOSA OBTENIDA A PARTIR DE BIOMASA DE CANDELILLA"**

Lo hago de su conocimiento para los efectos y fines correspondientes a su Examen Profesional, esperando que el logro del mismo sea congruente con sus deseos profesionales.

**ATENTAMENTE**

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

**PATRICIA MENDOZA GUZMÁN**

**JEFA DEL DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA**

ccp. Archivo  
PMG/dahb



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3050, e-mail: [quimica@cdmadero.tecnm.mx](mailto:quimica@cdmadero.tecnm.mx)  
[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



**2023**  
**Francisco**  
**VILLA**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a mí familia por toda la confianza y apoyo que me han brindado a lo largo de toda mi formación académica, a mí mamá por sus palabras de aliento en mis momentos de estrés, a mí padre por siempre creer en mí, a mis hermanos por apoyarme y siempre estar ahí cuando los necesitaba, y principalmente a mis abuelos que han estado para mí cuidando cada paso que he dado desde que tengo uso de razón, gracias por todas sus experiencias de vida que han servido para forjar el carácter de la mujer que hoy en día soy.

Gracias a la Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván por confiar en mí para desarrollar este proyecto, por su apoyo y por compartir todo su conocimiento, ha sido una guía para mí y un ejemplo a seguir.

De igual manera agradezco a la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda por todos sus consejos y apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto, por fungir como guía en el laboratorio de investigación y por todas sus atenciones.

Gracias al Dr. David, Eder y Araceli por compartir un poco de su conocimiento conmigo durante este proceso, por dejarme ser parte de su equipo de laboratorio y por todas esas buenas charlas que pase junto a ustedes.

También quiero agradecer a mis amigos incondicionales por siempre estar ahí y creer en mí aunque a veces ni yo misma lo hiciera, Paulina, Mary Carmen y Rafael, ustedes también fueron parte de esto, gracias por todo.

Y finalmente a mis nuevos colegas y amigos en la ciudad de Querétaro por hacerme sentir como en casa aun estando a cientos de kilómetros de esta.

## RESUMEN

La celulosa es el polímero renovable más abundante que existe, ha sido usada a partir de madera, algodón, ramio, sisal, tunicados y otras fibras de plantas para materiales de construcción, como fuente de energía y fabricación de ropa desde hace más de 150 años. La fibra natural resulta de gran interés pues al ser tan numerosa y fácil de encontrar posee propiedades como ser un material de alta disponibilidad, renovabilidad y tener un bajo costo, además resulta ampliamente afín para reforzar diferentes tipos de polímeros otorgando nuevas características y propiedades a estos como su biocompatibilidad para implantes y tejidos que no resultan tóxicos para el cuerpo humano. Por estas razones, las fibras de nanocelulosa son consideradas una alternativa prometedora para la sustitución de los polímeros sintéticos.

La celulosa a escala nanométrica en la actualidad es un campo con un amplio estudio debido a su naturaleza, cuando se potencializan las múltiples estructuras en nanoescala que posee, surgen nuevas propiedades de carácter flexible, poroso y biocompatible, aunado a ello la manipulación de la materia a este nivel permite a la sociedad crear otras alternativas como soluciones con un mejor impacto social, ambiental, científico y económico en el planeta.

La siguiente investigación presenta la síntesis y obtención de nanocelulosa a partir de desechos de candelilla, esta planta generalmente se utiliza en la fabricación de velas, la cual recibió varios tratamientos antes de emplearse como materia prima, posteriormente a la nanocelulosa obtenida se le adiciono fierro en diferentes concentraciones y después se procedió a analizar el material en diferentes equipos, y a observar las propiedades o bien los cambios que esta sufrió.

## Índice

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| Agradecimientos                                                        | i   |
| Resumen                                                                | ii  |
| Introducción                                                           | 1   |
| 1. Marco teórico                                                       | 3   |
| 1.1 Antecedentes                                                       | 3   |
| 1.2 Celulosa                                                           | 4   |
| 1.2.1 Estructura y propiedades de la celulosa                          | 6   |
| 1.2.2 Fuentes de celulosa                                              | 7   |
| 1.3 Nanocelulosa                                                       | 8   |
| 1.3.1 Métodos de obtención de la nanocelulosa                          | 10  |
| 1.3.2 Propiedades de la nanocelulosa                                   | 11  |
| 1.3.1 Aplicaciones de la nanocelulosa                                  | 12  |
| 1.4 Candelilla                                                         | 16  |
| 1.5 Contaminación de metales pesados                                   | 17  |
| 1.5.1 Cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ )                           | 18  |
| 1.5.2 Detección electroquímica del $\text{Cr}^{+6}$                    | 19  |
| 2. Metodología                                                         | 22  |
| 2.1 Reactivos                                                          | 22  |
| 2.2 Extracción y blanqueamiento de celulosa                            | 22  |
| 2.3 Preparación de la solución de nanocelulosa                         | 24  |
| 2.4 Elaboración de películas de nanocelulosa                           | 26  |
| 2.5 Diseño de experimentos                                             | 26  |
| 2.6 Técnicas de caracterización                                        | 27  |
| 2.6.1 Titulación conductimétrica                                       | 27  |
| 2.6.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) | 29  |
| 2.6.3 Microscopía óptica                                               | 30  |
| 2.6.4 Voltamperometría cíclica                                         | 31  |
| 2.6.5 Espectroscopía UV-Visible                                        | 32  |
| 3. Resultados                                                          | 34  |
| 3.1 Preparación de soluciones de nanocelulosa                          | 34  |
|                                                                        | iii |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2 Microscopía óptica                                                       | 34 |
| 3.3 Espectroscopia UV-Visible                                                | 35 |
| 3.4 Titulación conductimétrica                                               | 37 |
| 3.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier                    | 38 |
| 3.6 Voltamperometría cíclica                                                 | 39 |
| 3.7 Detección electroquímica del $\text{Cr}^{+6}$                            | 41 |
| 3.8 Detección electroquímica de $\text{Cr}^{+6}$ mediante un electrodo de Au | 42 |
| 4. Conclusiones                                                              | 47 |
| Bibliografía                                                                 | 49 |

## Índice de figuras

### Figura

|      |                                                                                       |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1  | Arreglo espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en lapared celular            | 5  |
| 1.2  | Estructura y conformación de celulosa, formando puentes de hidrógeno                  | 6  |
| 1.3  | Clasificación de nanomateriales de celulosa                                           | 9  |
| 1.4  | Representación de la región cristalina y no-cristalina de una fibra de celulosa       | 9  |
| 1.5  | Estructura química del TEMPO                                                          | 11 |
| 1.6  | Papel realizado mediante NC                                                           | 15 |
| 1.7  | Arbusto de candelilla ( <i>Euphorbia antisiphilitica</i> Zucc)                        | 16 |
| 1.8  | Diagrama de Pourbaix                                                                  | 19 |
| 1.9  | Posibles reacciones en soluciones acuosas                                             | 20 |
| 1.10 | Voltamperogramas de barrido lineal utilizando un electrodo de Au                      | 20 |
| 1.11 | Voltamperogramas cíclicos                                                             | 21 |
| 2.1  | Diagrama de la extracción de celulosa                                                 | 23 |
| 2.2  | Candelilla blanqueada con NaClO al 1%                                                 | 24 |
| 2.3  | Reacción de la nanocelulosa a) Sin fierro b) Con fierro                               | 25 |
| 2.4  | Muestra de NC-Fe a) Sin lavados b) Con lavados                                        | 25 |
| 2.5  | Nanocelulosa sometida a diálisis                                                      | 25 |
| 2.6  | Películas de NC-Fe                                                                    | 26 |
| 2.7  | Curva resultante de la titulación conductimétrica                                     | 27 |
| 2.8  | Equipo de titulación conductimétrica                                                  | 28 |
| 2.9  | Equipo de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier                    | 29 |
| 2.10 | Espectro FTIR de nanocelulosa pura a partir de candelilla                             | 30 |
| 2.11 | Microscopio óptico ZEISS Axio Lab. A1                                                 | 31 |
| 2.12 | Equipo para medir la voltamperometría cíclica                                         | 32 |
| 2.13 | Disolución de referencia de trabajo de cromo                                          | 32 |
| 3.1  | Soluciones de NC pura, 3%, 5% y 7% de Fe respectivamente                              | 34 |
| 3.2  | Microscopías ópticas con luz polarizada a 1000 $\mu\text{m}$ , de las películas NC-Fe | 35 |
| 3.3  | Espectros de las disoluciones de referencia de trabajo de cromo                       | 35 |
| 3.4  | Curva de calibración                                                                  | 36 |
| 3.5  | Titulación conductimétrica de NC con punto de inflexión                               | 38 |

|      |                                                                                    |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6  | Espectro FTIR de las películas de nanocelulosa con Fe                              | 39 |
| 3.7  | Voltamperograma cíclico de las soluciones de nanocelulosa con Fe                   | 40 |
| 3.8  | Voltamperograma cíclico ampliado de NC-FeX                                         | 40 |
| 3.9  | Voltamperograma cíclico utilizando un electrodo de carbono con NC – Fe7            | 41 |
| 3.10 | Voltamperograma cíclico ampliado                                                   | 42 |
| 3.11 | Electrodos de Au con NC-FeX%                                                       | 43 |
| 3.12 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe3, 0.05 mg/L de Cr <sup>+6</sup> | 44 |
| 3.13 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe5, 0.05 mg/L de Cr <sup>+6</sup> | 44 |
| 3.14 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe7, 0.05 mg/L de Cr <sup>+6</sup> | 45 |
| 3.15 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe3, 5 mg/L de Cr <sup>+6</sup>    | 45 |
| 3.16 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe5, 5 mg/L de Cr <sup>+6</sup>    | 46 |
| 3.17 | Voltamperograma cíclico, electrodo de Au con NC-Fe7, 5 mg/L de Cr <sup>+6</sup>    | 46 |

## Índice de tablas

### Tabla

|     |                                                                                 |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Propiedades de tracción de los compuestos de polímero reforzado con NC          | 14 |
| 2.1 | Reactivos utilizados                                                            | 22 |
| 2.2 | Diseño experimental                                                             | 26 |
| 3.1 | Concentración y absorción de las disoluciones de referencia de trabajo de cromo | 36 |
| 3.2 | Concentraciones de Cr <sup>+6</sup> en mg/L                                     | 37 |

## Introducción

En la actualidad, el mundo ha sido invadido por materiales muy particulares y abundantes en nuestra vida diaria como lo son los polímeros, sin embargo se sabe que es fundamental el cuidado del medio ambiente y debido a esto se han desarrollado e implementado diversos estudios que se basan en la generación de materiales en los que su impacto al ambiente o bien huella ambiental sea mínima, por ello se ha dado paso a la fabricación de biopolímeros.

La celulosa es un biopolímero que constituye una tercera parte de la totalidad de la masa que se produce globalmente en el reino vegetal, está presente en cereales, hojas de los árboles, parte superior de las zanahorias, forrajes, entre otras. La comprensión de que debemos conservar y regular nuestros recursos nos ha hecho conscientes de que debemos encontrar sustitutos de las fuentes que no se autogeneran, tales como el petróleo, el gas y los metales; esta es la razón subyacente del aumento de interés en la industria química de los polímeros por el uso y la modificación de los polímeros naturales renovables.

Por otro lado cuando hablamos de nanocelulosa nos referimos a las fibras o bien cristales de celulosa que se encuentran dentro del rango del tamaño de nanómetros, esta ha encontrado algunas aplicaciones en ciertos campos debido a sus buenas propiedades mecánicas, biocompatibilidad y aplicaciones biomédicas.

La nanocelulosa suele ser reforzada en ocasiones con algunos materiales como lo son metales, por ejemplo con cobre, plata o fierro, todo esto teniendo como objetivo aumentar sus propiedades en general. Por consiguiente en este proyecto se pretende sintetizar nanocelulosa a partir de los desechos de candelilla para posteriormente reforzar la matriz del polímero con un metal, específicamente en este caso con fierro, variando diversas cantidades de este, y posteriormente encontrar una aplicación en especial que pueda llevar a cabo este biopolímero sustituyendo a algún polímero sintético.

El material obtenido será caracterizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para identificar los grupos funcionales presentes en el material, el análisis de voltamperometría cíclica (CV), para observar el rendimiento electroquímico, el microscopio óptico, para observar las fibras de nanocelulosa y la distribución de las partículas del Fe en el

material, la espectroscopía UV-Visible, para ayudarnos a identificar la presencia del cromo hexavalente  $\text{Cr}^{+6}$  en nuestra muestra y posteriormente proceder a su reducción, y finalmente mediante titulación conductimétrica, para determinar la conductividad, el grado de oxidación y densidad de carga.

La contaminación debido a metales pesados es uno de los grandes problemas que existen en áreas de industrialización intensiva a consecuencia de la descarga de agua residual contaminada con metales pesados que utilizan las industrias químicas como el cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc, lo que implica un peligro para la salud de los seres vivos. Sin embargo la nanocelulosa en su amplio estudio de aplicación se ha utilizado en la eliminación de metales pesados como es el caso del  $\text{Cr}^{+6}$  siendo esta la aplicación que se le da al proyecto que se presenta a continuación.

# 1. Marco teórico

## 1.1 Antecedentes

Se ha investigado la utilización de residuos industriales orgánicos como fuente para la producción de nanocristales de celulosa (CNCs), ya que tienen el potencial de aumentar la cadena de valor de los materiales. El bagazo de candelilla (*Euphorbia Antisyphilitica*), es un desecho de la industria de la cera, como fuente de CNC preparada mediante dos técnicas diferentes, hidrólisis ácida y oxidación mediada por TEMPO. La extracción de celulosa se realizó mediante un tratamiento con NaOH acuoso seguido de un proceso de blanqueo con NaClO. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de barrido y titulación conductimétrica. Las muestras de CNCs resultaron con un diámetro de alrededor de 17 nm y una longitud entre 220 y 310 nm con un grado de cristalinidad superior al 70 %. Por un lado, las densidades de carga fueron 2.135 e/nm<sup>2</sup> y 1.933 e/nm<sup>2</sup>, por otro lado, la rugosidad cuadrática media fue de alrededor de 2.1 y 2.3 nm y un comportamiento térmico muy diferente según el método de aislamiento, mostrando una diferencia en la longitud de los CNC de ambas técnicas, debido a las condiciones suaves de oxidación mediada por TEMPO en comparación con la hidrólisis ácida, donde la solución ácida ataca las regiones amorfas, generando CNC con dimensiones más pequeñas. El CNC<sub>T</sub> (por oxidación mediada por TEMPO) tiene un grado de oxidación considerablemente más alto, lo que significa una mayor compatibilidad para ser utilizado como refuerzo en matrices poliméricas. <sup>[1]</sup>

Se sintetizaron películas, por el método de casting, a base de nanocelulosa y fierro, con el fin de determinar la influencia del fierro en una matriz de nanocelulosa y conocer las propiedades electroquímicas que posee el material. La cantidad de nanocelulosa fue constante, variando únicamente la concentración de fierro en 5 cantidades: 1, 2.5, 5, 7.5 y 10% peso/peso. La preparación se hizo por oxidación mediada por TEMPO agregando vía in situ las nanopartículas de fierro oxidadas, las soluciones se dejaron secando por 3 días a temperatura ambiente para la formación de las películas. La caracterización mediante técnicas de Infrarrojos por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, titulación conductimétrica, difracción de luz dinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica de los materiales permitió establecer una relación estructura-propiedades-desempeño entre la nanocelulosa y las

nanopartículas de hierro oxidadas, así mismo, se utilizó esta técnica para desarrollar la oxidación del plomo por un medio electroquímico. De manera general, la novedad del método de síntesis contribuye en el estudio de la nanocelulosa para su aplicación en el área electroquímica. [2]

Se prepararon nanocristales de celulosa recubiertos de polipirrol y nanofibras de celulosa utilizando cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) oxidante, que se utilizaron para reforzar el alcohol polivinílico (PVA). La combinación de enlaces H débiles y enlaces de coordinación de hierro y el efecto sinérgico de estos componentes produjo películas de nanocompuestos autorreparables con una resistencia mecánica robusta (aumento del 409% en comparación con el PVA puro y alta tenacidad de hasta el 407.1%) y una excelente adherencia (9670 veces mayor que su propio peso) a varios sustratos en el aire y el agua. Cuando las muestras fueron sometidas a grandes esfuerzos, las películas de nanocompuestos mostraron una buena recuperación mecánica (72.0-76.3%) y conductiva (54.9-91.2%) después de un tiempo de curación de 30 min. Más importante aún, los nanocompuestos flexibles poseían una alta sensibilidad a la deformación bajo deformaciones sutiles con un factor de calibre (GF) de 2.52, que era relativamente mayor que el GF de los sensores de piel basados en hidrogel iónico. Estas películas de nanocompuestos poseían un rendimiento de detección superior para el control en tiempo real de movimientos humanos grandes y sutiles (movimientos de flexión de los dedos, deglución y pulso de la muñeca); por lo tanto, tienen un gran potencial en el monitoreo de la salud, sensores de piel flexibles e inteligentes y dispositivos electrónicos portátiles. [3]

## 1.2 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante y junto a la lignina constituye uno de los componentes estructurales de las plantas. Se produce de manera diaria principalmente en plantas, tunicadas, algas y bacterias. Las plantas son los organismos que producen mayores cantidades de celulosa. Se estima que la producción de celulosa diaria de un árbol adulto es aproximadamente de 10 g.

Es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, base estructural de las células vegetales, y es la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua mediante la fotosíntesis; se encuentra en las frutas, las hortalizas

y los cereales como constituyente estructural de las paredes celulares, y también la producen ciertos microorganismos.

Los árboles constituyen la principal fuente de fibras naturales para más del 90% de la producción de celulosa a nivel mundial; el restante 10% es aportado por otras plantas, tales como pastos, bambúes, bagazo de caña de azúcar, algodones, linos, cáñamos y otros. La celulosa también se encuentra en algas y algunos animales marinos. Las bacterias también producen este material, el cual se compone de glucosas unidas entre sí por enlaces químicos (beta glucosídicos).

Aunque la celulosa es el principal componente de las plantas (Reino Plantae), también otros organismos son capaces de sintetizarla como por ejemplo Urocordados (también llamados tunicados), Oomycotas, algunos tipos de algas (*Valonia ventricosa*), y también bacterias como la *Acetobacter xylinum*. De alguna manera la celulosa ha sido “inventada” varias veces durante la evolución y a pesar de eso su estructura covalente es siempre idéntica aunque el patrón de agregación sea diferente entre diferentes organismos y aun entre tejidos de un mismo organismo. La función de la celulosa es siempre mecánica, y esto ocurre sea en forma pura como está en las fibras de la semilla de algodón, o mezclada con otros polisacáridos y lignina, como está en la madera. <sup>[4]</sup>

En las plantas, la celulosa representa el 33% de la masa total. Además de la celulosa, las plantas poseen diferentes sustancias como: lignina, hemicelulosa, pectinas y ceras. La celulosa es considerada como un biopolímero debido a que corresponde a una macromolécula con carácter biodegradable; independientemente de su origen, la celulosa se puede caracterizar como un homopolímero de alto peso molecular. <sup>[5]</sup> En la figura 1.1 se observa más gráficamente el arreglo espacial de la celulosa.

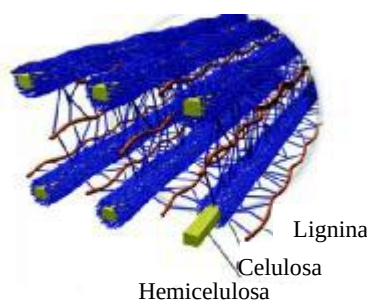


**Figura 1.1** Arreglo espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la pared celular.

### 1.2.1 Estructura y propiedades de la celulosa

La celulosa, independientemente de cuál 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. La celulosa está constituida por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos. La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH que se encuentran los dos extremos de la cadena muestran un comportamiento diferente, mientras que el grupo OH del C<sub>1</sub> que se encuentra a uno de los extremos es un grupo aldehído y por tanto con propiedades reductoras, el grupo OH del grupo C<sub>4</sub> que está situado al extremo opuesto de la cadena es un grupo hidroxil alcohol y en consecuencia no reductor. La estructura de la celulosa se forma por la unión de moléculas de β-glucosa a través de enlaces β-1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua. Tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa (Figura 1.2), haciéndolas muy resistentes. De esta manera, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales, dándoles así la rigidez necesaria.

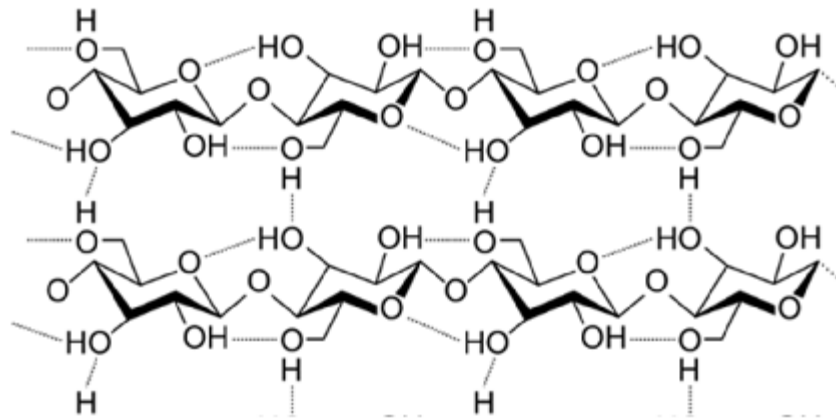


**Figura 1.2** Estructura y conformación de celulosa, formando puentes de hidrógeno.

Es un homopolímero lineal constituido por unidades de β-glucosa unidas entre sí por enlaces 1-4 y tiene como fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Estas moléculas se pueden hidrolizar con dificultad en medios catalizados por ácido. Entre las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa se

encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad. La cadena de celulosa es alargada y las unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación.

### 1.2.2 Fuentes de celulosa

Es importante conocer el origen de la celulosa con la que se trabaja, porque de ello depende la cantidad de componentes que se tienen que remover antes de utilizarla, las fuentes de ésta son innumerables <sup>[6]</sup>, como:

**Madera.** La madera es una muy abundante fuente de celulosa, su principal uso es en la elaboración de la pulpa de celulosa y papel. Los materiales típicos son pulpas Kraft blanqueadas y pulpa disuelta usada para la producción de productos de celulosa regenerada como el rayón.

**Tunicados.** Los tunicados son los únicos animales conocidos que producen microfibrillas de celulosa. Los tunicados son una familia de animales marinos que tienen una cubierta consistente de microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de proteína.

**Algas.** Varias especies de algas (verdes, grises, rojas, amarillo-verde, etc.) producen microfibrillas de celulosa dentro de la pared celular. Existen considerables diferencias en la estructura de la microfibrilla de celulosa entre las varias especies de algas debido a los diferentes procesos de biosíntesis.

**Bacterias.** La especie más estudiada de las bacterias es la *Gluconacetobacter xylinus*. Bajo condiciones especiales de cultivo, la bacteria secreta microfibrillas de celulosa produciendo una capa de gel compuesta de microfibrillas de celulosa y 97% de agua.

**Plantas.** Las plantas como la madera son una fuente primordial de celulosa debido a su multitud.

De estas fuentes de celulosa se pueden extraer 4 tipos de partículas, cada una de ellas de diferente tamaño, razón de aspecto, morfología, cristalinidad, estructura del cristal y propiedades de uso final. <sup>[6]</sup>

- Fibras de celulosa de plantas y madera: pulpas blanqueadas, son las partículas de mayor tamaño de esta clasificación, se distinguen a simple vista.

- Celulosa microcristalina (CMC): se trata de celulosa pura y parcialmente depolimerizadas de unidades monoméricas entre 200 y 500.
- Celulosa microfibrillada (CMF): Comúnmente se obtiene cuando las fibras de celulosa se someten a enormes esfuerzos mecánicos de corte.
- Nanopartículas de celulosa (NPC): Cuentan con al menos una dimensión en el orden de los nanómetros, se dividen en nanofibrillas de celulosa y nanocristales de celulosa.

### **1.3 Nanocelulosa**

Se denomina nanocelulosa (NC) al cristal o fibra de celulosa que tiene al menos una dimensión dentro del rango de tamaño del nanómetro, por lo tanto presenta forma de nanofibra o nanocristal.

Las cadenas de celulosa se agregan entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar microfibrillas, que presentan zonas cristalinas y no cristalinas; cuando se eliminan las zonas amorfas de las microfibrillas se obtiene nanocelulosa, ya sea en nanocristales de celulosa (NCC) o nanofibrillas de celulosa (NFC), que corresponden a un material con propiedades mecánicas altas, baja densidad, gran capacidad dieléctrica y que presentan dimensiones en el rango de los nanómetros. <sup>[6]</sup>

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. Existen diversos tipos de nanocelulosa que pueden ser clasificados en diferentes subcategorías en función de la forma, dimensión, función, método de fabricación, entre otros. (Figura 1.3)

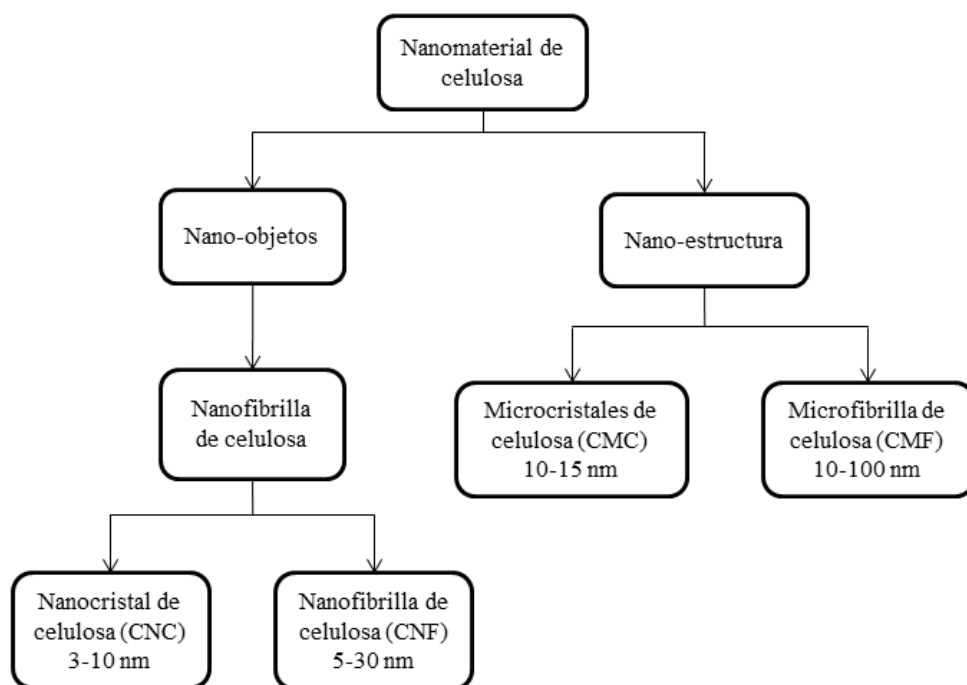


**Figura 1.3** Clasificación de nanomateriales de celulosa.

En la figura 1.4 se observan diversas fibras y microfibras de celulosa con sus respectivas regiones cristalinas y no-cristalinas. <sup>[7]</sup> Mediante la adición de ácido, se elimina la región no cristalina y únicamente permanece la región cristalina, la cual se acaba convirtiendo en nanocristales de celulosa (CNC).

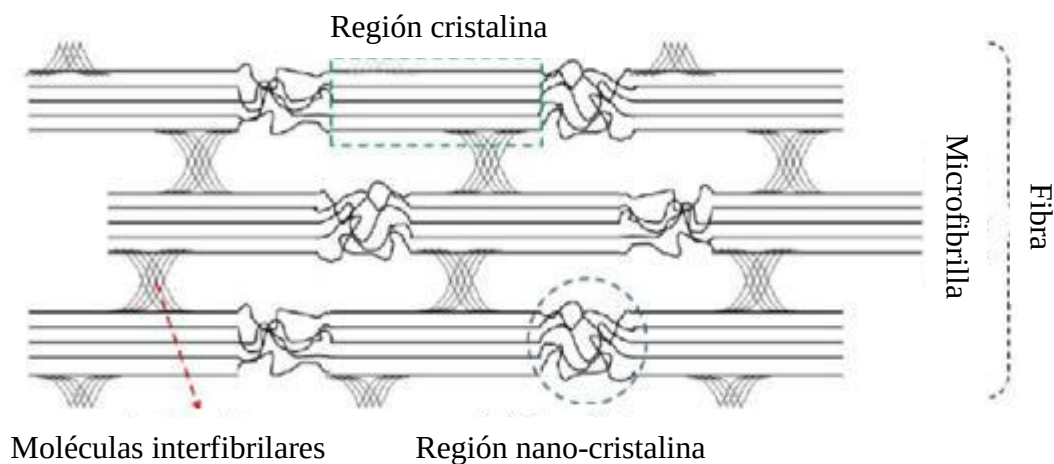


**Figura 1.4** Representación de la región cristalina y no-cristalina de una fibra de celulosa.

### **1.3.1 Métodos de obtención de la nanocelulosa**

La celulosa puede obtenerse mediante procesos mecánicos y químicos, entre los procesos mecánicos se encuentran técnicas de compresión, procesos de enrollamiento mecánico, homogenización, explosión al vapor, pulverización a temperaturas criogénicas, entre otros; estos producen grandes gradientes de corte causando rupturas transversales a lo largo del eje longitudinal de las fibras celulares, provocando la extracción de celulosa.

Los procesos químicos para la obtención de las pulpas celulósicas consisten en el tratamiento de los materiales lignocelulósicos con reactivos químicos como soluciones alcalinas o ácidas, solventes orgánicos (con ácido acético, soluciones ácidas de metanol o etanol acuoso) a altas temperaturas. Los procesos químicos para la obtención de celulosa también involucran la oxidación con peróxido de hidrogeno o con hipoclorito de sodio para la deslignificación. <sup>[8]</sup>

#### **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. <sup>[9]</sup> 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 CNs, 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 % hasta el 65 %. <sup>[10]</sup>

#### **TEMPO (Oxidación mediada por TEMPO 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxil)**

La oxidación mediada por TEMPO (Figura 1.5) es una reacción catalítica en la que el TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil) es usado como precursor de la reacción. A través de este método es posible obtener CNCs completamente individuales en condiciones acuosas a partir de fibras. <sup>[11]</sup>

La reacción de oxidación puede ser llevada a cabo bajo condiciones ácidas o alcalinas siempre y cuando se tenga la presencia de agentes oxidantes, los reactivos más comúnmente utilizados para esta reacción son TEMPO y NaBr, los cuales son disueltos en la solución del polisacárido a un pH entre 10-11, la reacción inicia al momento de agregar una solución de NaClO como oxidante primario. El pH debe ser monitoreado en tiempo real ya que debe mantenerse en 10, para esto es agregado NaOH continuamente hasta observar una detención en su consumo y por consecuencia una estabilización del pH. <sup>[12]</sup>

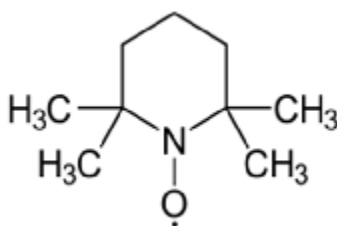


**Figura 1.5** Estructura química del TEMPO.

### 1.3.2 Propiedades de la nanocelulosa

Las propiedades varían según el método de extracción, temperatura y material de origen, aunque generalmente todas tienen las siguientes características:

**Propiedades mecánicas:** Debido a su cristalinidad y estructura nanométrica, la nanocelulosa tiene excelentes propiedades mecánicas, lo cual la convierte en un material adecuado para resistir esfuerzos elevados. Los valores de módulo de elasticidad dependiendo si el método de secado es solo con aire o con un prensado en caliente pueden variar entre 16 y 18 GPa de manera isotrópica; es decir, sin depender de la dirección en que son analizadas. Asimismo, el esfuerzo a la tracción y la deformación de las láminas secas alcanzan 260 MPa y 2.1% respectivamente.

**Propiedades térmicas:** Se sabe que la degradación de la nanocelulosa en estado puro y sin tratamiento inicia entre los 290 y 298 °C. Esta celulosa no funde debido a su alta temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) oscila entre 220 y 250 °C.

**Propiedades ópticas:** La transparencia en películas de nanocelulosa se debe principalmente a que las nanofibras están densamente empaquetadas, y los intersticios entre las fibras son tan

pequeños que pueden evitar la dispersión de la luz. Para determinar el porcentaje de transmitancia (transparencia de las películas) y las propiedades ópticas de las películas de nanocelulosa se utiliza un espectrofotómetro UV-visible. Las mediciones se realizan en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1000 nm.

**Cristalinidad:** Es una de las características más prometedoras de la nanocelulosa, induciendo mejores propiedades mecánicas e interfaciales que en la celulosa vegetal.

**Otras propiedades:** Es biocompatible, es decir, no provoca reacciones alérgicas o inmunitarias con el contacto entre los tejidos del organismo y el material. Esta propiedad, unida a la alta resistencia a la tracción, y la biodegradabilidad, confiere a la nanocelulosa la posibilidad de utilizarse en aplicaciones biomédicas.

A continuación, se detallarán algunas otras de las propiedades físicas más importantes de la celulosa, estas propiedades pueden variar enormemente en función de la fuente de la celulosa de la cual proviene así como del tamaño de las fibras de la misma.

- La densidad estará comprendida entre 1.27 y 1.61 g/cm<sup>3</sup>.
- No presenta punto de fusión ya que al calentarse no funde, sino que se degrada a temperaturas elevadas.
- El valor de la temperatura de transición vítrea se encuentra alrededor de los 230 °C en seco, ya que este valor disminuye a medida que aumenta el agua contenida.
- Calor de combustión: 17.3 kJ/g en función si se analiza el algodón o la pulpa de madera.
- Debido a su arreglo cristalino casi perfecto, se ha estimado que su rigidez es de aproximadamente 140-220 GPa similar al de las fibras de aramida (Kevlar).

### 1.3.3 Aplicaciones de la nanocelulosa

En los últimos años, las nanocelulosas han sido aplicadas como adsorbentes ya que estas cuentan con algunas ventajas como facilitar la adsorción y tener un nanotamaño. El área de superficie específica de las nanofibras de celulosa y la naturaleza fibrosa inherente y fácil de funcionalizar su superficie, en conjunto con las propiedades hidrofílicas, bajo costo, buenas propiedades mecánicas, no tóxicas y una fuente sostenible, proporcionan un gran potencial para su uso como un componente funcional implementados en filtros de agua o membranas de filtración.<sup>[13]</sup> Hay

estudios que informan que la capacidad de adsorción de cobre, hierro y plata, por parte de nanocristales de celulosa son más altos que los de nanofibras de celulosa. <sup>[14]</sup> Sin embargo, la inclusión de grupos de unión a metales tales como grupos carboxilos, fosfatos y amina, en la superficie de la nanofibra de celulosa, aumenta su capacidad de bioadsorción. <sup>[15]</sup> Mostró que nanofibras de celulosa fosforiladas, alcanzan una capacidad de adsorción de cobre de 114 mg/g, esto es casi diez veces más alto que las nanofibras de celulosa no modificadas. Además, hay reportes de una funcionalización cargada positivamente permite dirigir la adsorción a entidades aniónicas tales como cromo (III), cromo (IV) y arsénico (V).

### **Aplicaciones biomédicas y biotecnológicas**

La nanocelulosa desde que fue reconocida como un hidrogel altamente biocompatible, ha sido sujeto de una extensa investigación para explotar sus propiedades en el ámbito biomédico. Diversos científicos consideran que la nanocelulosa es una excelente alternativa al polímero sintético ya que dispone de una alta biocompatibilidad.

Se trata de un polímero natural de excelente pureza, un producto muy competitivo en el campo médico en diversas aplicaciones por sus características estructurales como:

- a) Estructura reticular ultrafina lo cual es un efecto de la alta cristalinidad
- b) Insolubilidad
- c) Gran elasticidad y transparencia
- d) Hidrofilicidad debido a la gran cantidad de microporos en su estructura
- e) Biocompatibilidad como resultado de la gran pureza del material y de la falta de efectos tóxicos en tejidos
- f) Posibilidad de modificaciones químicas y físicas durante la cultivación

### **Aplicaciones como material de refuerzo**

Las industrias han ido cambiando su enfoque hacia la producción de compuestos verdes debido a la demanda del consumidor, esto con el objetivo de reducir el uso de material sintético, mayor sostenibilidad, biodegradabilidad, respetuosos con el medio ambiente y reciclable, económico, de baja densidad, etc. Las fibras naturales empleadas como materiales de refuerzo son aquellos que

mejoran las condiciones físicas, químicas y mecánicas de los biopolímeros y son principalmente fuentes que consten, en su mayoría, de celulosa. <sup>[16]</sup>

Las propiedades mecánicas de las fibras naturales dependen de diferentes factores como la ubicación de la planta de donde se extraen, la madurez de dicha planta, las condiciones climáticas, el método utilizado para la extracción de las fibras y los tratamientos químicos y físicos que se le den para poder implementarlos en la matriz polimérica. El empleo de fibras naturales en materiales de construcción o embalajes para granos ha resultado satisfactorio al mejorar los costos, propiedades físico-químico-mecánicas y al ser amigable con el medio ambiente, es por ello que su uso es positivo para disminuir el uso de materiales sintéticos y así reducir la contaminación ambiental. <sup>[16]</sup>

Combinar una matriz polimérica con un material de refuerzo hace que se obtenga un material resultante con mejores propiedades de las que poseían los materiales inicialmente. Es necesario realizar caracterizaciones correspondientes para conocer sus propiedades y saber si la estructura de la celulosa se modificó al añadir metales que modifiquen estas propiedades.

Tanto las nanofibras de celulosa como la nanocelulosa bacteriana pueden ser consideradas fuentes ideales de material de refuerzo por su baja densidad alrededor de  $1.5 \text{ g/cm}^3$ , son materiales renovables, biodegradables y de baja toxicidad. En la tabla 1.1 se observan diferentes materiales poliméricos con respectivos valores de resistencia a la tracción. Si se realiza una comparativa de las propiedades antes y después de la adición de nanocelulosa se observa un incremento muy significativo del módulo de elasticidad del PLA ya que aumenta entre un 20% a 70% con respecto el valor inicial de la matriz polimérica. <sup>[6]</sup>

**Tabla 1.1** Propiedades de tracción de los compuestos de polímero reforzado con NC.

| Polímero de la matriz | %peso | Resistencia a la tracción de la matriz polimérica (GPa) | Resistencia a la tracción del compuesto con CN (GPa) | R compuesto/R matriz polimérica |
|-----------------------|-------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------|
| PLA                   | 2     | 1.75±0.05                                               | 1.34±0.04                                            | 1.3                             |
|                       | 5     | 1.89±0.02                                               | 1.34±0.04                                            | 1.4                             |
|                       | 11.5  | 1.153±0.4                                               | 0.687±0.10                                           | 1.7                             |
| PHM                   | 50    | 2.6±0.5                                                 | 2.1±0.4                                              | 1.2                             |
| LDPE                  | 1     | 0.962±0.068                                             | 0.771±0.09                                           | 1.2                             |

## **Aplicaciones para la industria del papel**

El papel es un producto que se utiliza diariamente. La industria de la pulpa y el papel produce grandes cantidades de materiales celulósicos, los cuales son obtenidos a partir de una amplia variedad de fuentes. La producción anual a nivel mundial del año 2014 es aproximadamente de 407.6 millones de toneladas. <sup>[17]</sup>

Se ha investigado la adición de nanocelulosa como aglutinante a la pasta de papel debido a que mejora la resistencia, durabilidad, además de aumentar el brillo del papel y reducir su gramaje. Actualmente, Ajinomoto en colaboración con Mitsubishi Paper Mills en Japón están desarrollando nanocelulosa, más concretamente celulosa bacteriana, para productos de papel. Se analizó la celulosa bacteriana producida tanto en régimen agitado como estático, posteriormente se añadía a la pasta de papel y en ambos casos la resistencia a la tracción como la filler retention aumentaba. Se le denomina filler retention en la industria papelera a sustancias que mejoran la retención de partículas finas durante la formación del papel (Figura 1.6). La utilización de los mismos minimiza los costos de productos químicos al disminuir los restos de papel en el agua de la instalación. Se concluyó que la celulosa bacteriana obtenida mediante medio de cultivo agitado tenía mayores efectos filler retention que la estática. <sup>[17]</sup>



**Figura 1.6** Papel realizado mediante NC.

## **Aplicaciones en el campo de la electrónica**

Otro campo de aplicación de la nanocelulosa es la electrónica. Se ha empezado a desarrollar en esta área por el hecho que la celulosa es un material biodegradable y podría llegar a ser un buen sustituto de muchos materiales utilizados en aparatos electrónicos que permanecen en vertederos

durante miles de años sin descomponerse. La Universidad de Wisconsin consiguió en 2015 fabricar chips de arseniuro de galio que, en vez de utilizar obleas de silicio, emplean un material con una base de nanocelulosa para que sea biodegradable y no se empleen metales raros que puedan provenir de países con conflictos internos o que sean minerales de sangre. <sup>[17]</sup>

## 1.4 Candelilla

La candelilla (*Euphorbia antisiphilitica* Zucc) es un arbusto perene, con tallos cilíndricos, densamente compactos, erectos, recubiertos de cera, con apariencia de pequeñas velas, sin hojas y en temporada de lluvias se llena de flores pequeñas (Figura 1.7). Zuccarini describió por primera vez la planta en 1832, y notó que se empleaba contra enfermedades venéreas (sífilis). Una nueva clasificación de la candelilla se registró en 1909 por G. Alcocer, quien la nombró *Euphorbia cerifera* y destacó sus propiedades para generar cera, la cual sirve como elemento de protección y sello para retención de la humedad. <sup>[18]</sup>



**Figura 1.7** Arbusto de candelilla (*Euphorbia antisiphilitica* Zucc).

Su descubrimiento y uso se debe a los indígenas del norte de México, quienes extraían cera cruda mediante el calentamiento de los tallos en recipientes de barro y después la mezclaban con colorantes para usarla con fines ornamentales. <sup>[19]</sup> Algunas versiones indican que en la antigüedad se quemaba para la iluminación, por lo que cumplía con las funciones propias de una vela; también, la utilizaron para tensar arcos, curtir pieles, en preparaciones medicinales contra el dolor de muelas y como laxante. En la época de la colonia española se empleó para elaborar velas, de allí el nombre de candelilla, que significa “vela pequeña”.

En la actualidad, del aprovechamiento de la candelilla dependen pequeños productores de cera, conocidos a nivel local y nacional con el nombre de “Candelilleros”, cuyo número es más de

3,500, distribuidos en 230 ejidos de 33 municipios del noreste rural de México. Coahuila es el principal estado productor, en donde sobresalen los municipios de Ocampo, Cuatrociénegas y Sierra Mojada. <sup>[20]</sup>

La principal técnica de extracción 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. 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.

Ya que se produce 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%, resulta técnica y económicamente viable utilizar el residuo industrial de esta planta para la obtención de nanocelulosa, 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 haría más eficiente y económica la obtención de las nanofibras.

### **1.5 Contaminación por metales pesados**

Los metales pesados son considerados según la tabla periódica como elementos químicos de alta densidad (mayor a 4 g/cm<sup>3</sup>), masa y peso atómico por encima de 20 y son tóxicos en concentraciones bajas. Algunos de estos elementos son Aluminio (Al), berilio (Be), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Manganeseo (Mn), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), plomo (Pb), entre otros. Actualmente uno de los mayores problemas a nivel ambiental es la contaminación de las fuentes hídricas del mundo por metales pesados, ya que es debido a la toxicidad que presentan los metales pesados en el agua de los ríos, que son considerados como un serio problema para los habitantes de las poblaciones que se abastecen de dichos ríos en especial si se considera que el incremento en la concentración de estos metales en las fuentes hídricas procede de las diversas actividades antropogénicas, elevando además los efectos potencialmente nocivos sobre los diferentes sistemas ecológicos y el ambiente, los cuales son el soporte de la vida humana lo cual acarrea serios problemas a nivel económico tanto a nivel local como nacional debido al aumento

en los costos de los tratamientos médicos y una disminución en la productividad de los habitantes de la zona. <sup>[21]</sup>

Dentro de los principales factores que afectan los ecosistemas por contaminación por metales pesados, se encuentra las actividades humanas donde destacan como mayoritarias las operaciones de tipo minero y de fundición entre otras actividades de tipo industrial y urbana, donde se tiene que la tasa de contaminación del agua puede rondar cerca de los 200 millones de metros cúbicos diarios. Este hecho conlleva un gran número de problemas tanto en la vida de las plantas ya que estos metales acaban depositados en los suelos transportados hasta los mismos por los ríos, como por ejemplo la disminución del crecimiento o el amarillamiento de las hojas (clorosis), como en la vida humana donde los efectos pueden ser erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, cáncer de pulmón, afecciones cardíacas, óseas, testiculares y del sistema nervioso central y periférico o la muerte. <sup>[21]</sup>

Debido a esta problemática para los investigadores se ha tornado de suma importancia encontrar diversos métodos para la retención y extracción de dichos metales de las fuentes hídricas y reducir la toxicidad en las mismas para garantizar la preservación tanto de los ecosistemas y la vida humana. Entre los diversos métodos existentes para el control de este tipo de metales podemos encontrar métodos tales como: precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, adsorción y bioadsorción. <sup>[21]</sup>

### **1.5.1 Cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ )**

El cromo se encuentra presente en agua y suelo principalmente en dos estados de oxidación:  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Cr}^{+6}$ , aunque también puede encontrarse como óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato. En presencia de la materia orgánica, el  $\text{Cr}^{+6}$  presente en aguas y suelos es reducido a  $\text{Cr}^{+3}$ , sin embargo, las altas concentraciones del ión en estado hexavalente pueden sobrepasar esta capacidad de reducción, lo que impediría su adecuada eliminación. Se halla en rocas, en el suelo, en animales y en las plantas, en concentraciones variables. Presenta valencia tres y seis. En estado trivalente es esencial para los seres humanos, en los que promueve la acción de la insulina. <sup>[22]</sup>

Los derivados del cromo hexavalentes (cromatos y dicromatos), usualmente, son de origen antropogénico, que en sus altas concentraciones producen toxicidad para las plantas, ocasionando disminución en la incorporación de calcio, de potasio, de fósforo, de hierro y de manganeso, además, de afecciones en el metabolismo de los carbohidratos y disminución de la clorofila. Algunos factores que afectan su disponibilidad son el pH del suelo, la interacción con otros elementos y compuestos orgánicos quelados. Se utiliza en metalurgia, en curtido de cueros y en fabricación de pinturas; los efluentes de cromo hexavalente de estas industrias contaminan el agua y el suelo. [22]

### 1.5.2 Detección electroquímica del $\text{Cr}^{+6}$

La detección directa de cromo comúnmente se lleva a cabo utilizando técnicas espectrofotométricas, en estas se detecta un complejo de cromo con varios agentes complejantes (1,5-difenilcarbamiza, azul de metileno, cloruro de yodonitrotetrazolio, violeta de tetrazolio, dibencilditiocarbamato).

Las técnicas electroquímicas ofrecen una oportunidad para la detección rápida y precisa de especies de cromo hexavalente incluso en presencia de concentraciones excesivas de  $\text{Cr}^{+3}$ . El examen del diagrama Pourbaix descrito en la figura 1.8 muestra que en el rango de pH de 0.75 a 6.45 hay dos especies dominantes:  $\text{HCrO}_4^-$  en soluciones con bajas concentraciones (menos de 0.01 g/L) de  $\text{Cr}^{+6}$  iones y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en soluciones altamente concentradas. [23]

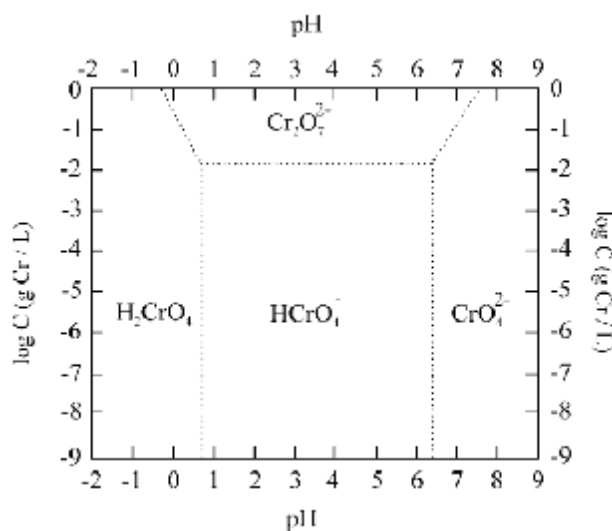


**Figura 1.8** Diagrama de Pourbaix.

Las concentraciones de trabajo de  $\text{Cr}^{+6}$  son tales que la especiación es exclusivamente en forma de especies monocromáticas. Las especies monocromáticas pueden experimentar las siguientes reacciones en la solución (Figura 1.9): protonación para formar  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  y/o posiblemente la formación de complejos con aniones presentes en la solución. [23]

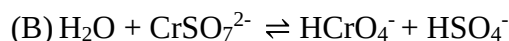
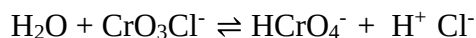
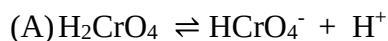


**Figura 1.9** Posibles reacciones en soluciones acuosas.

Los voltamperogramas registrados a diferentes velocidades de exploración ( $10\text{-}400 \text{ mV s}^{-1}$ ) en una solución de  $\text{HCl}$   $0.1 \text{ M}$  que contiene  $50 \text{ M}$  de  $\text{Cr}^{+6}$  se muestran en la figura 1.10, estos revelan un proceso con un potencial máximo de  $+0.27 \text{ V}$  ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ), que se encontró que cambiaba hasta  $+0.25 \text{ V}$  ( $400 \text{ mV s}^{-1}$ ) con un aumento de la velocidad de exploración. El hecho de que el potencial máximo no dependa significativamente de la velocidad de barrido sugiere que la reacción es electroquímicamente reversible en el electrodo de  $\text{Au}$ . [23]

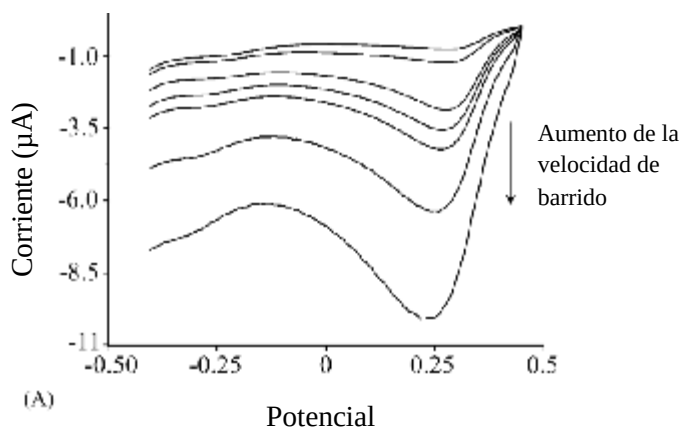


**Figura 1.10** Voltamperogramas de barrido lineal utilizando un electrodo de  $\text{Au}$ .

Para investigar más a fondo el mecanismo de reacción en el electrodo de oro, se examinó la reducción de cromo hexavalente en varias soluciones que contenían diferentes concentraciones de ácido clorhídrico ( $0.1\text{-}0.001 \text{ M}$ ), que corresponden a  $\text{pH}$   $1\text{-}3$ , respectivamente. La figura 1.11 ilustra la respuesta voltamperométrica cíclica obtenida en la solución que contiene  $200 \text{ M}$  de  $\text{Cr}^{+6}$

en 0.1 M de HCl (velocidad de barrido =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ). Se puede ver que la respuesta del electrodo de oro al cromo hexavalente en HCl 0.1 M produjo una sola onda con un pico de reducción a  $+0.27 \text{ V}$ , mientras que la respuesta del electrodo en solución que contenía la misma concentración de cromo hexavalente en HCl 0.01 M produjo una onda con dos picos y menor magnitud de corriente de reducción, lo que indica un proceso dependiente de protones. <sup>[23]</sup>

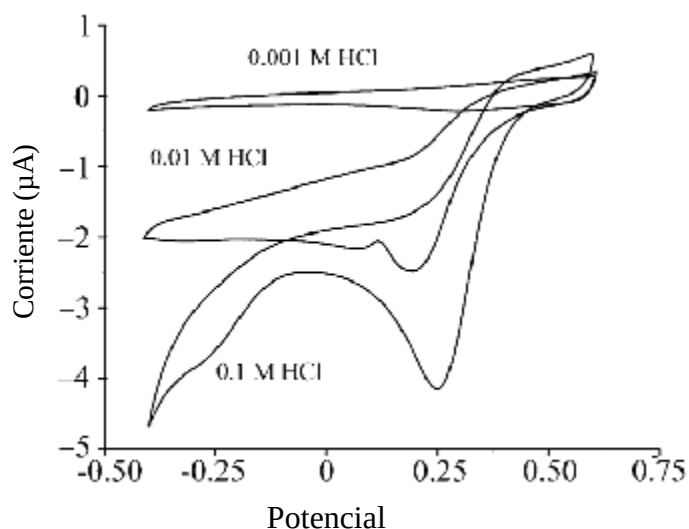


**Figura 1.11** Voltamperogramas cíclicos (velocidad de exploración =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) en 0.1 M HCl, 0.01 M HCl y 0.001 M HCl.

## 2. Metodología

### 2.1 Reactivos

El listado de reactivos de grado analítico empleados en la obtención y caracterización de nanocelulosa NC y NC-Fe a partir de Candelilla se muestra en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Reactivos utilizados

| Reactivo                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------|
| Bromuro de Sodio (NaBr)                                               |
| Sulfato Ferroso (FeSO <sub>4</sub> )                                  |
| N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO)                           |
| Hipoclorito de Sodio (NaClO)                                          |
| Alcohol Isopropílico (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O)                |
| Hidróxido de Sodio (NaOH)                                             |
| Ácido clorhídrico (HCl)                                               |
| Ácido acético glacial (CH <sub>3</sub> COOH)                          |
| Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )                                     |
| Ácido fosfórico                                                       |
| 1,5-difenilcarbazida                                                  |
| Dicromato de potasio (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) |
| Antraquinona                                                          |

### 2.2 Extracción y blanqueamiento de celulosa

El proceso de obtención de la nanocelulosa se divide particularmente en tres partes: <sup>[24]</sup>

#### a) Extracción de celulosa

Este proceso tiene como propósito separar la celulosa de cada uno de los demás componentes de la planta. La siguiente imagen ilustra el proceso que se lleva a cabo para su correcta separación. (Figura 2.1)

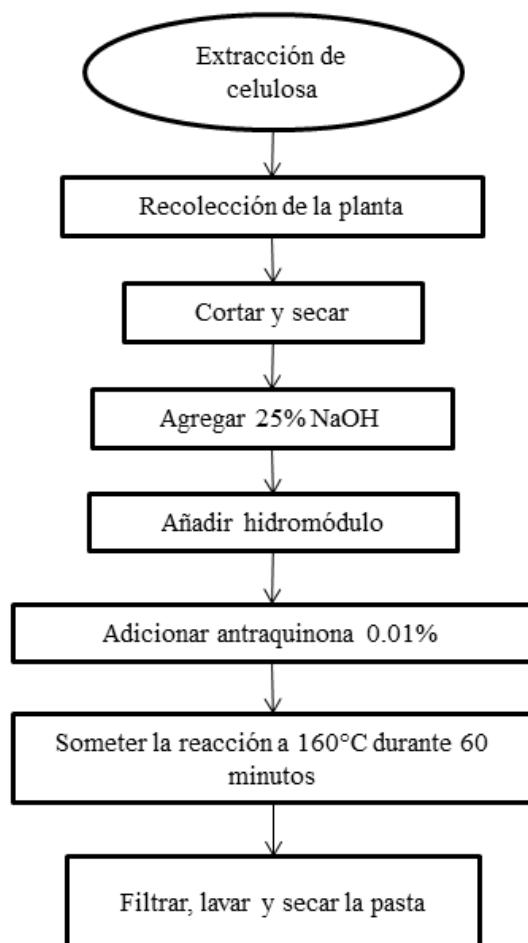


**Figura 2.1** Diagrama de la extracción de celulosa.

El primer proceso se lleva a cabo dentro de un reactor tipo Batch, en el cual se debe manejar con mucho cuidado el proceso de montaje, purgado de presión y desmontaje del reactor, antes y posteriormente ocurrida la reacción.

#### **b) Blanqueamiento de celulosa**

- 1.- Tratamiento de la nanocelulosa con una mezcla tolueno/etanol 2:1 durante 6 horas para remover ceras, colorantes entre otras impurezas.
- 2.- Adicionar NaClO al 1% con agitación continua a 70°C durante una hora.
- 3.- La celulosa se lava y se filtra con agua destilada (Figura 2.2) con la finalidad de remover la

lignina y eliminar así el color residual proveniente de esta.



**Figura 2.2** Candelilla blanqueada con NaClO al 1%.

### **c) Oxidación por TEMPO**

Para realizar la experimentación correspondiente se manejaron diferentes muestras de nanocelulosa obtenida a partir de candelilla, la primera de ellas se manejó de forma pura y las demás se modificaron con distintas concentraciones de hierro, sin embargo todas ellas se obtuvieron mediante el mismo proceso: Oxidación por TEMPO para su posterior estudio y caracterización.

## **2.3 Preparación de la solución de nanocelulosa**

El proceso ocurre en un medio alcalino, utilizando para un gramo de celulosa 16 mg de TEMPO, 100 mg de NaBr y 15ml de NaOCl en 100 ml de agua destilada. En el caso de la nanocelulosa-Fe se calculó el porcentaje de Fe requerido (1-10%).

La celulosa blanqueada y tratada fue triturada para evitar la formación de grumos en la solución obtenida, posteriormente se disolvió en agua y sometida a constante agitación magnética de 800 rpm durante 20 minutos o hasta que se disolviera uniformemente. Una vez realizado lo anterior se agregó el TEMPO 0.01 mmol y NaBr 0.1 mmol. Al mismo tiempo y en la espera de una disolución uniforme se disolvió sulfato de hierro en 5 ml de agua y se añadió a la suspensión de celulosa de candelilla, esta muestra se mantuvo en agitación constante hasta la disolución completa del TEMPO. Posteriormente se agregó NaClO el cual actúa como catalizador para que se lleve a cabo la reacción, sin este la reacción no se llevaría a cabo. Es de vital importancia monitorear el pH de la reacción con ayuda de un potenciómetro, este debe mantenerse en un

intervalo de 10-11 con ayuda de NaOH 0.5 M. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente (Figura 2.3).

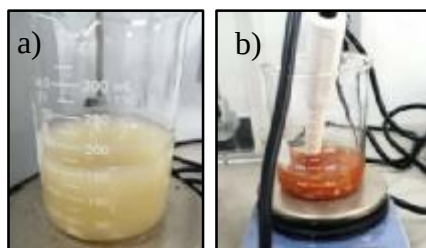


**Figura 2.3** Reacción de la nanocelulosa a) Sin fierro b) Con fierro.

La reacción finaliza cuando el pH se mantiene en 11 después de estar monitoreándolo aproximadamente 2 o 3 horas, posterior a esto la nanocelulosa obtenida se somete a lavados utilizando agua y etanol hasta obtener un pH neutro resaltando que los tubos mostrados en la figura 2.4 deben ser agitados antes de llevarlos al proceso de centrifugado durante 12 minutos a 2800 rpm.

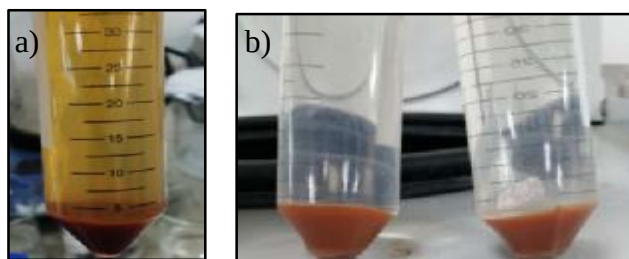


**Figura 2.4** Muestra de NC-Fe a) Sin lavados b) Con lavados.

Finalizado este proceso la suspensión fue dializada (Figura 2.5) durante 3 días donde la nanocelulosa se colocó en una membrana semipermeable completamente sellada dentro de un recipiente de vidrio repleto de agua desionizada con el fin de remover y eliminar impurezas de bajo peso molecular, quedando de esta manera la nanocelulosa en suspensión.



**Figura 2.5** Nanocelulosa sometida a diálisis.

## 2.4 Elaboración de películas

La preparación de películas se llevó a cabo con 6 ml de la solución la cual se colocó en un molde con 6 cm de diámetro y se le adicionaron 2 ml de alcohol isopropílico. El secado se llevó a cabo a 30 °C por 5 días hasta la evaporación completa del solvente (Figura 2.6).

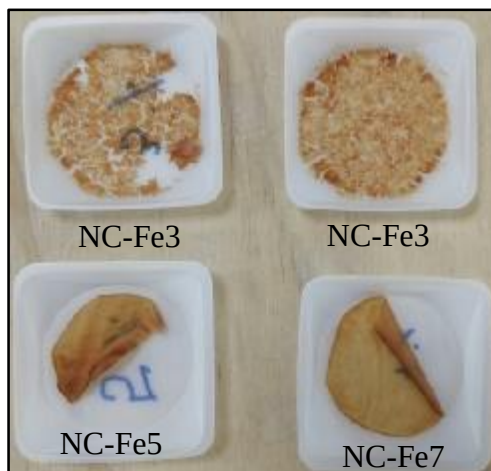


**Figura 2.6** Películas de NC-Fe.

## 2.5 Diseño de experimentos

Para un mejor análisis de los experimentos se decidió tomar una cantidad de nanocelulosa de candelilla específica y variar el porcentaje en peso de fierro en las soluciones (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2** Diseño experimental.

| Experimento | Celulosa<br>(g) | Fe<br>(% peso) |
|-------------|-----------------|----------------|
| NC          | 1.0             | 0              |
| NC – Fe3    | 1.0             | 3              |
| NC – Fe5    | 1.0             | 5              |
| NC – Fe7    | 1.0             | 7              |

## 2.6 Técnicas de caracterización

### 2.6.1 Titulación conductimétrica

La titulación conductimétrica es un método electroquímico de análisis instrumental, su principio parte del 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 proceso se representa a través de una gráfica en dónde se describe el cambio en la conductividad en función al volumen del titulante añadido.

En esta técnica es posible la determinación del grado de oxidación (DO) de muestras celulósicas, y así como el porcentaje de grupos sulfato/carboxilos presentes en la muestra, y la densidad de carga de la superficie. [2] 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 como se observa en la figura 2.7

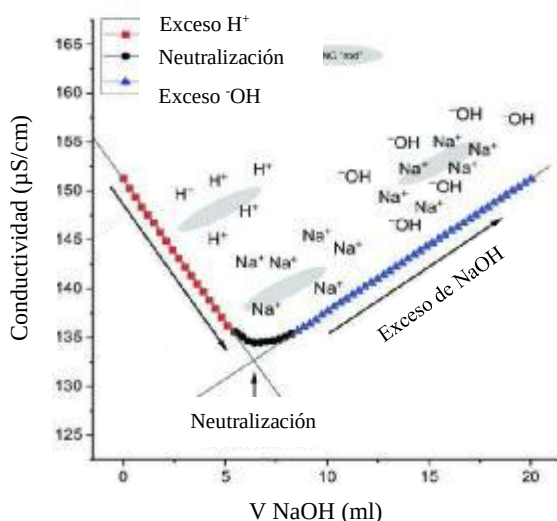


**Figura 2.7** Curva resultante de la titulación conductimétrica.

La titulación conductimétrica se llevó a cabo manualmente llevando la suspensión con nanocelulosa a agitación constante durante todo el proceso. La solución inicial tenía un pH de 7.2, separando alrededor de 5 ml de suspensión se adicionó HCl, llevándola a un pH de entre 1.5 a 2.5. La solución inicial tenía una conductividad de 780  $\mu\text{S/cm}$  y posteriormente se llevó a

titulación con NaOH 0.01 M adicionándolo de 0.5 ml y tomando lecturas constantes. El equipo montado se muestra en la figura 2.8.



**Figura 2.8** Equipo 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: [2]

$$Conductividad_c = Conductividad_m \left( \frac{v_i + v_0}{v_i} \right) \quad (1)$$

Donde Conductividad<sub>c</sub> es la conductividad corregida (μS/cm), Conductividad<sub>m</sub> es el dato medido para cada punto, V<sub>i</sub> es el volumen inicial de la suspensión (ml) y V<sub>0</sub> es el volumen de la solución NaOH añadida en cada punto (ml)

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

$$DO = \frac{162(v_2 - v_1)}{w - 36(v_2 - v_1)_c} \quad (2)$$

Donde (V<sub>2</sub>-V<sub>1</sub>) 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, c es la concentración de NaOH, w es la masa de la muestra de NC 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.

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

$$\%COOH = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH} M_w}{m_{sup} c_{sup}} \quad (3)$$

En donde  $V_{NaOH}$  es el volumen (ml),  $C_{NaOH}$  es la concentración (M),  $M_w$  es la masa atómica de carboxilo (COOH) o del sulfuro (S),  $m_{sup}$  y  $c_{sup}$  son la masa y la concentración de la suspensión de nanocristales de celulosa.

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

$$\sigma = \frac{q}{A} \quad (4)$$

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

### 2.6.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La caracterización química de las muestras de NC-Fe se realizó utilizando la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo FTIR Nicolet Magna Protege 460 en el modo de transmisión, con una resolución de  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $600\text{ cm}^{-1}$  y 12 barridos en una placa de zinc (Figura 2.9).



**Figura 2.9** Equipo de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

Las bandas características de la celulosa se encuentran presentes a los  $3450\text{ cm}^{-1}$ ,  $2917\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$  y  $897\text{ cm}^{-1}$ , llegando a variar dependiendo de la fuente de esta, en la figura 2.10 se presenta como referencia el espectro de nanocelulosa pura a partir de biomasa de candelilla. <sup>[25]</sup>

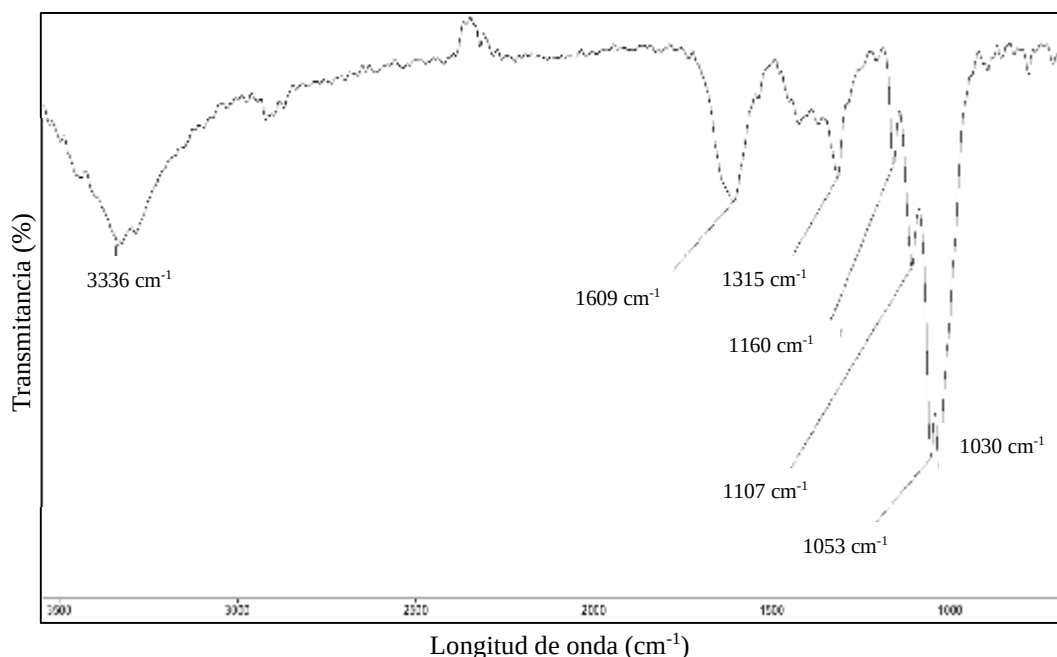


**Figura 2.10** Espectro FTIR de nanocelulosa pura a partir de candelilla.

### 2.6.3 Microscopía óptica

La microscopía óptica es un conjunto de técnicas y métodos para formar imágenes magnificadas de objetos pequeños para su análisis o estudio utilizando para ello la luz y nos permite conocer la microestructura de muestras biológicas e inorgánicas. Los aumentos en microscopía óptica vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con las de los lentes-objetivos. Para ver las imágenes de esta interacción se hace uso de los microscopios ópticos. El microscopio óptico común está conformado por tres sistemas. [26]

- El sistema mecánico está constituido por una serie de piezas en las que instaladas las lentes, que permiten el movimiento para el enfoque. Y una pletina donde se coloca la muestra.
- El sistema óptico comprende un conjunto de lentes, dispuestas de tal manera que producen el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas.
- El sistema de iluminación comprende las partes del microscopio que reflejan, transmiten y regulan la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación a través del microscopio.

El microscopio óptico se trata de un instrumento que permite observar materiales o bien elementos que no son visibles a la percepción del ojo humano a través de lentes, visores y rayos luz que aumentan la imagen a escalas adecuadas y convenientes para su examinación y análisis.

El microscopio óptico con luz polarizada puede identificar compuestos inorgánicos que responden al efecto de la luz, estos tienen un alto grado de orientación molecular (sustancias anisótropas), que hace que la luz que los atraviesa pueda hacerlo en determinados planos vibratorios atómicos. Se usa para poder identificar sustancias cristalinas (minerales) o fibrosas. Para este estudio fue usado un microscopio óptico ZEISS Axio Lab. A1 utilizando una lente de 12 megapíxeles y luz polarizada. (Figura 2.11)



**Figura 2.11** Microscopio óptico ZEISS Axio Lab. A1.

#### **2.6.4 Voltamperometría cíclica**

Las técnicas de voltamperometría cíclica involucran una perturbación en la condición inicial de cero corriente de una celda electroquímica modificando el potencial al que está sujeto el electrodo de trabajo, midiendo a su vez la corriente que es generada como una función del tiempo. La corriente que mide la VC es la que ocurre entre un contra-electrodo (contador) y el electrodo de trabajo, los barridos negativos y positivos permiten el estudio de sistemas reversibles e irreversibles. La información en la voltamperometría se trata sobre el analito que se deriva de la medición de la corriente en función del potencial aplicado. Es ampliamente utilizado por los químicos para fines no analíticos, incluidos los estudios fundamentales sobre procesos redox, procesos de adsorción en superficies, cinética de electrodos, y mecanismos de transferencia de electrones. <sup>[2]</sup>

Los picos que se muestran en un ciclovoltograma se asocian, según el sistema que se estudie, con la oxidación electroquímica de sustancias orgánicas, así como cambios en la concentración de algún componente producto de una reacción química. En la figura 2.12 se observa el equipo.



**Figura 2.12** Equipo para medir la voltamperometría cíclica.

### 2.6.5 Espectroscopía UV – Visible

Para la identificación del cromo hexavalente se utilizó la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 que lleva por nombre “Análisis de agua.- Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas -. método de prueba”. [27]

El método se basa en una reacción donde el cromo hexavalente  $\text{Cr}^{+6}$  reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo violeta de composición desconocida que es determinado espectrofotométricamente a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

Se utilizó un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis que cuenta con un rango de longitud de onda de 190-1100 nm el cual puede escanear en menos de tres segundos, utilizado para identificar la presencia de algunos metales en muestras y de igual forma la adsorción de contaminantes. En la figura 2.13 se muestra la disolución de referencia de trabajo de cromo con el revelador la cual fue preparada de acuerdo a todo lo descrito y establecido en la norma para su posterior análisis.

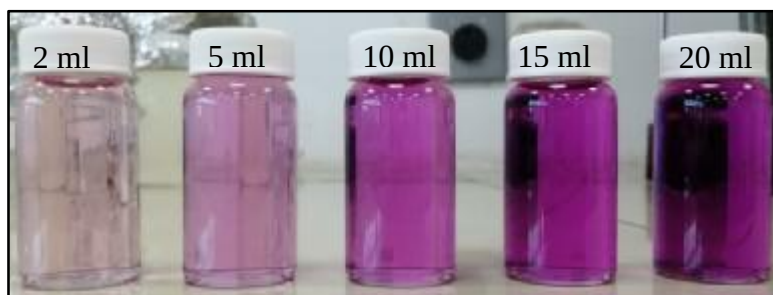


**Figura 2.13** Disolución de referencia de trabajo de cromo.

Para calcular la concentración de masa de  $g(Cr^{+6})$  expresada en mg/L de  $Cr^{+6}$  se utilizó la siguiente ecuación:

$$g(Cr^{+6}) = \frac{a(l) - a}{b} \cdot \frac{Va}{VM}$$

Donde:

b es la pendiente;

a es la ordenada al origen;

$a(l)$  es la absorbancia del  $Cr^{+6}$  a la longitud de onda  $l$ ,

$g(Cr^{+6})$  es la concentración de masa de  $Cr^{+6}$ , expresada en mg/L de  $Cr^{+6}$

VM es la alícuota de muestra en ml

Va es el volumen del aforo en ml

### 3. Resultados

#### 3.1 Preparación de soluciones de nanocelulosa

Luego de seguir el procedimiento indicado y todos los pasos para la obtención de la nanocelulosa se sintetizaron las diferentes soluciones observando un ligero cambio a simple vista al momento de la tempooxidación, puesto que la nanocelulosa dopada con fierro al iniciar la reacción las soluciones comenzaban a cambiar de color y tornarse de un tono anaranjado que se acercaba a la tonalidad rojiza conforme se aumentaba la concentración de fierro. Al llevar a cabo los lavados el residuo también presentaba una coloración anaranjada, puesto que presentaba una ligera sobresaturación de fierro. A continuación en la figura 3.1 podemos observar las soluciones finales obtenidas después de los lavados y todos los procedimientos realizados.

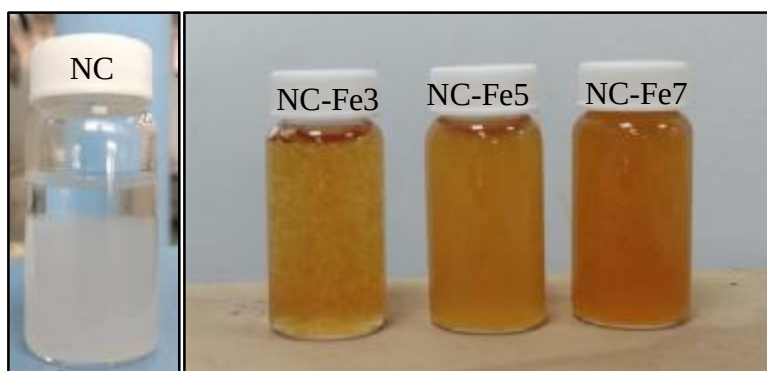


**Figura 3.1** Soluciones de NC pura, 3%, 5% y 7% de Fe respectivamente.

#### 3.2 Microscopía óptica

La luz polarizada seleccionada en el microscopio óptico nos ayudó a identificar ciertas sustancias minerales o fibrosas y de esa forma conocer claramente su distribución en el material. Se identificó que las muestras analizadas con mayor concentración de Fe presentaban mayor rugosidad por lo cual algunas de las imágenes obtenidas no presentaban una buena resolución con el enfoque utilizado. En la figura 3.2 se observaron las nanopartículas de fierro en tonos verdes, además se identificó la nanocelulosa en un tono naranja y/o dorado, claramente se observó que conforme la concentración de fierro aumenta se visualizan las partículas de Fe con mayor intensidad y con una buena dispersión.

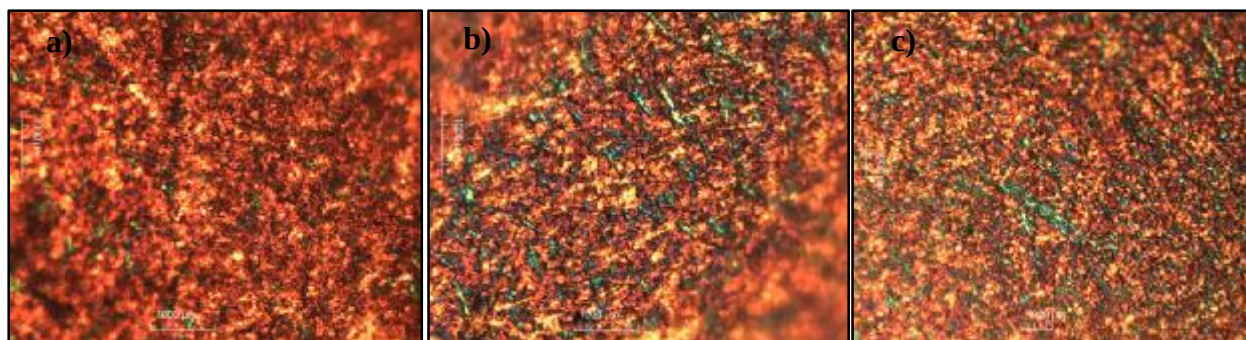


**Figura 3.2** Microscopias ópticas con luz polarizada a 1000  $\mu\text{m}$ , de las películas NC-Fe con a) 3% Fe, b) 5% Fe y c) 7% Fe.

### 3.3 Espectroscopia UV-Visible

El método para la identificación del  $\text{Cr}^{+6}$  se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis donde cada disolución de referencia de trabajo de cromo fue analizada en celdas de 1 cm y de las cuales se obtuvieron los siguientes espectros (Figura 3.3)

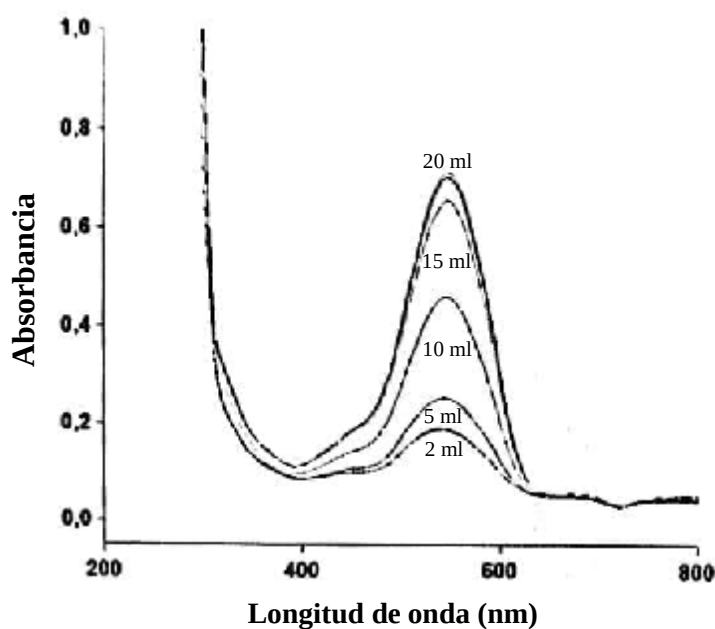


**Figura 3.3** Espectros de las disoluciones de referencia de trabajo de cromo.

A partir de estos espectros se vaciaron los datos de absorbancia en la tabla 3.1 y se indicó la concentración de cada disolución de cromo.

**Tabla 3.1** Concentración y absorción de las disoluciones de referencia de trabajo de cromo.

| Concentración (mg/L) | Absorbancia |
|----------------------|-------------|
| 0                    | 0           |
| 0.0010               | 0.190       |
| 0.0025               | 0.255       |
| 0.0050               | 0.463       |
| 0.0075               | 0.659       |
| 0.0100               | 0.715       |

Con los datos obtenidos se realizó la curva de calibración de concentración vs absorbancia (Figura 3.4).

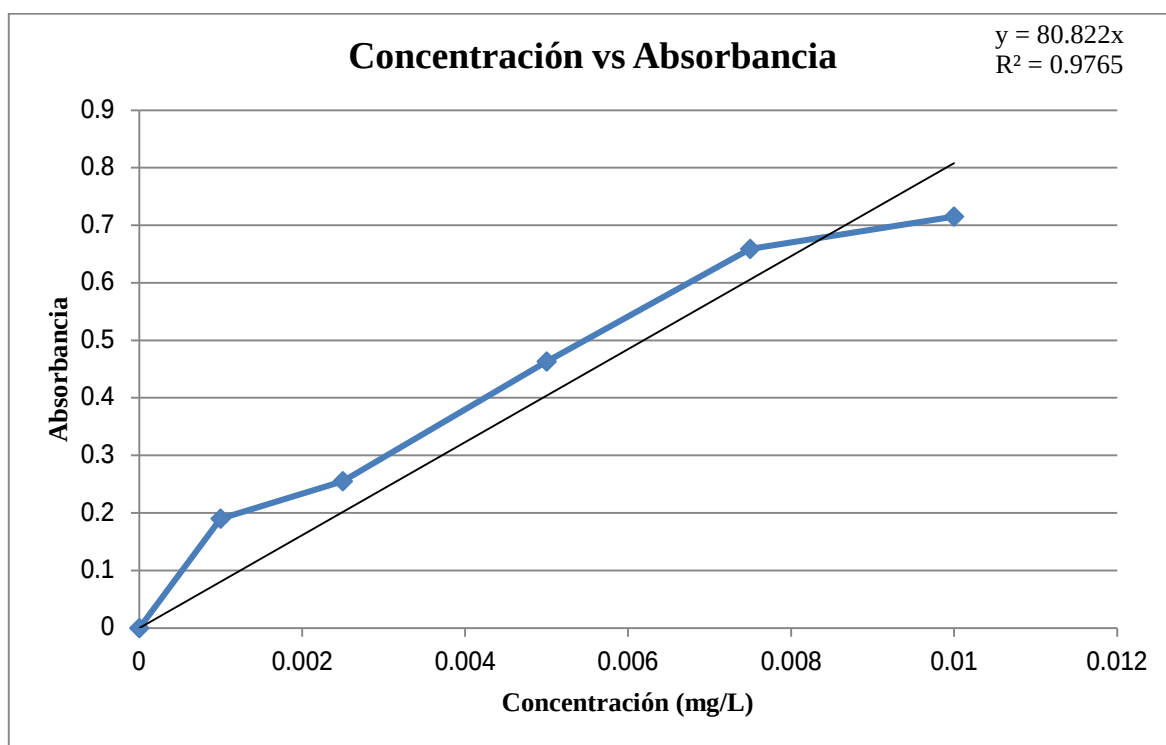


**Figura 3.4** Curva de calibración.

Con la curva de calibración, la ecuación generada por esta y la fórmula indicada en el apartado 2 se obtienen las concentraciones de  $\text{Cr}^{+6}$  en mg/L que se presentan a continuación en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Concentraciones de  $\text{Cr}^{+6}$  en mg/L

| $\text{Cr}^{+6}$ (mg/L) |
|-------------------------|
| 0                       |
| 0.095                   |
| 0.128                   |
| 0.233                   |
| 0.332                   |
| 0.360                   |

Con los resultados obtenidos podemos concluir que existe la presencia del  $\text{Cr}^{+6}$  en su respectiva longitud de onda, es decir en 540 nm, además de que el aumento de coloración es directamente proporcional a la concentración del  $\text{Cr}^{+6}$  puesto que conforme la concentración de este aumenta el color rojo violeta se vuelve más intenso lo cual se comprobó al obtener los valores de las concentraciones del cromo indicadas en la tabla anterior.

### 3.4 Titulación conductimétrica

En la figura 3.5 el punto de inflexión de las curvas fue determinado por la intersección marcada en la titulación conductimétrica de la NC que representa la neutralización de los grupos ácidos carboxilos y se obtuvo a los 21 ml de la solución NaOH (0.01 M) para la suspensión de NC-Fe<sub>3</sub>. Se encontró un grado de oxidación (DO) de 0.0406 y un contenido de grupos carboxilos de 1.18%. Este contenido de grupos carboxilos son ligeramente menor al mencionado en la literatura (1.93% en promedio). <sup>[2]</sup> Se asume que esta diferencia es debido al tamaño de la nanocelulosa puesto que hay una menor cantidad de grupos carboxilos en la superficie causando que tengan una menor carga superficial. A partir de estas cantidades se encontró una densidad de carga de 1.839 e/nm<sup>2</sup>, estos cálculos fueron realizados asumiendo que los nanocristales de celulosa presentan una forma geométrica de prisma rectangular y una densidad de 1.6 g/cm<sup>3</sup>, además de que la superficie de los nanocristales es de 0.87 nm. Comparando este valor con lo reportado en bibliografías es un poco menor ya que la superficie de los nanocristales puede variar. <sup>[1]</sup>

Por otro lado se tomaron dos puntos al azar de la curva obtenida para corregir la conductividad y se obtuvieron los siguientes resultados: 2100  $\mu\text{S/cm}$  y 2320  $\mu\text{S/cm}$ , comparando estos valores con referencias, generalmente el valor de la nanocelulosa dopada con fierro alcanza valores de hasta 0.31 S/m, equivalente a 31  $\mu\text{S/cm}$ .<sup>[28]</sup> Sin embargo es importante destacar que la conductividad eléctrica de la nanocelulosa dopada con hierro puede variar dependiendo de varios factores, como la concentración de dopante y las condiciones de producción.

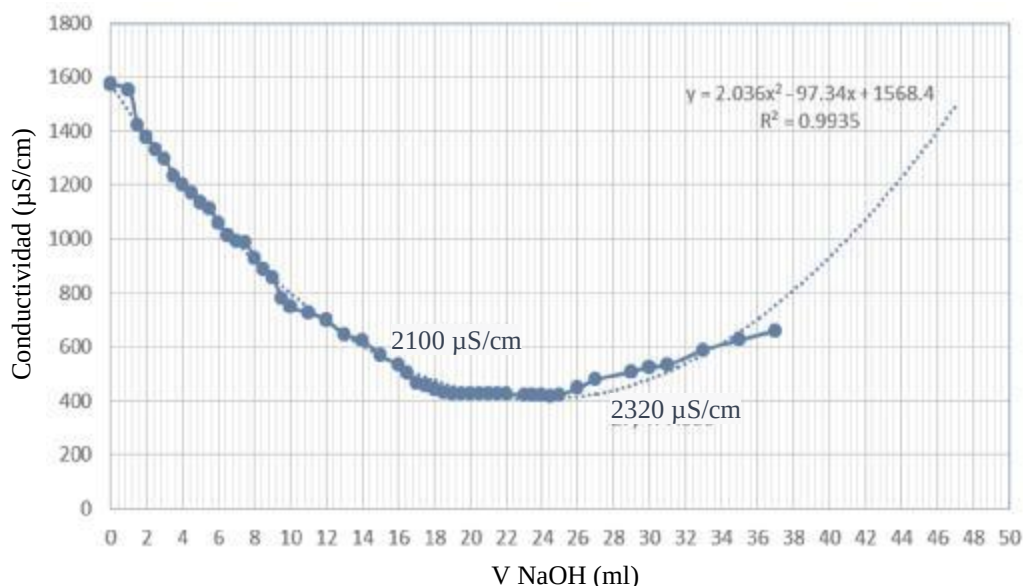


**Figura 3.5** Titulación conductimétrica de NC con punto de inflexión.

### 3.5 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Por medio del análisis de FTIR se encontraron los diferentes grupos funcionales presentes en las películas de NC-Fe%, en la figura 3.6 podemos identificar los espectros obtenidos con las respectivas bandas características de los compuestos celulósicos.

En cada uno de ellos observamos un pico en  $3338\text{ cm}^{-1}$  que representa el estiramiento O-H, a su vez la banda con longitud de onda en  $2907\text{ cm}^{-1}$  es característica de los estiramientos de C-H, ambas longitudes se encuentran presentes en el compuesto celulósico.

También se observa un pico en  $1596\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los estiramientos C=O, mientras que el pico presente en la longitud de onda de  $1424\text{ cm}^{-1}$  se trata de las vibraciones de C-H de la celulosa. La transmitancia en la región  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  implican vibraciones aromáticas de la estructura principal de la nanocelulosa. La señal en la longitud de onda en  $1202\text{ cm}^{-1}$  representa

el estiramiento C-O-C de los grupos éteres. Además se observa en  $1158\text{ cm}^{-1}$  el pico correspondiente al estiramiento asimétrico del C-O, por otro lado encontramos los picos  $1051\text{ cm}^{-1}$  y  $1032\text{ cm}^{-1}$  los cuales representan la vibración esquelética del anillo de la piranosa del C-O-C.

Los espectros de nanocelulosa con hierro y sus diferentes concentraciones muestran un cambio significativo en las intensidades de los picos, sin embargo mantienen posiciones similares. Los cambios se producen debido a la adición e incorporación de las partículas de hierro oxidado, puesto que estas desplazan el sodio presente en las fibras.

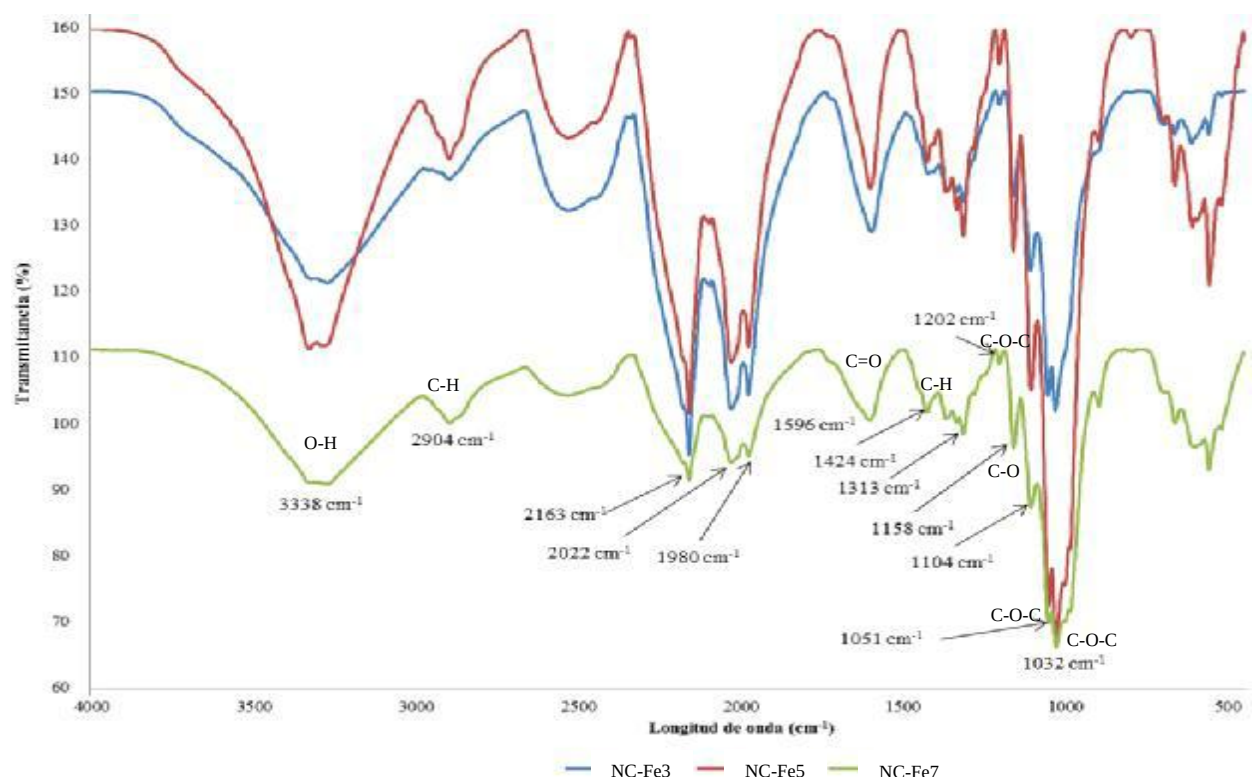


**Figura 3.6** Espectro FTIR de las películas de nanocelulosa con Fe.

### 3.6 Voltamperometría cíclica

El voltamperograma cíclico obtenido se representa en la figura 3.7, se trata del electrodo de carbono, este análisis se llevó a cabo utilizando una muestra de 10 ml de nanocelulosa con Fe (3%, 5% y 7%). Las muestras presentaron cierta estabilidad en el proceso que se llevó a cabo, en este caso óxido-reducción en un potencial de 0-1 V con un manejo de 15 ciclos. El diagrama presenta de manera definida los picos anódico y catódico, el barrido de potencial indirecto da

como resultado un pico anódico donde se produce la oxidación, mientras que el barrido de potencial directo da como resultado un pico catódico para un evento redox. Por lo tanto se afirma que tenemos un sistema o proceso reversible ya que se produce tanto la reducción como la oxidación.

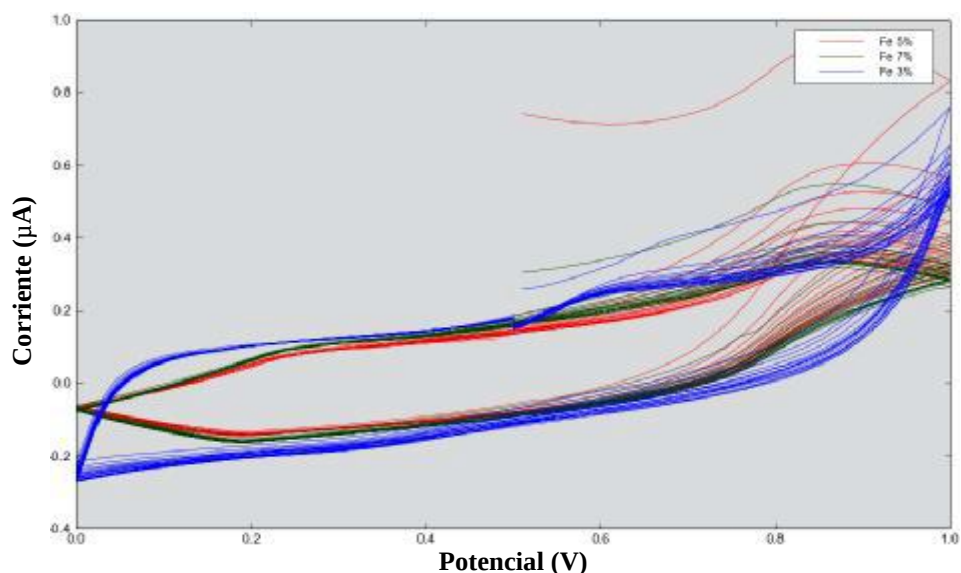


**Figura 3.7** Voltamperograma cíclico de las soluciones de nanocelulosa con Fe.

Se observa un pico en la corriente medida a un potencial que es característico de cualquier proceso que ocurre durante la reacción. El ancho y la altura del pico para un proceso en particular pueden depender de la velocidad de barrido, la concentración del electrolito y el material del electrodo. En la figura 3.8 observamos que el análisis realizado a las muestras con 5% y 7% de Fe presentan una baja amplitud, mientras que la muestra con 3% de Fe posee una mayor amplitud de corriente, esto quiere decir que debido a ello presenta una mayor actividad electroquímica.

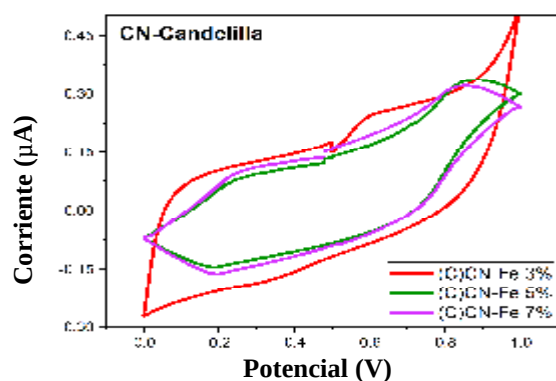


**Figura 3.8** Voltamperograma cíclico ampliado de NC-FeX.

### 3.7 Detección electroquímica del $\text{Cr}^{+6}$

Con ayuda del diagrama de Pourbaix se decidió trabajar con HCl 0.1 M manejando un rango de pH en la solución de 1-3. De igual manera se intentó trabajar con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sin embargo la respuesta de la muestra fue completamente nula al no presentar el voltamperograma cíclico esperado.

De acuerdo con Welch (2004) [23] se encontró que el  $\text{Cr}^{+6}$  puede sufrir una reducción químicamente irreversible en soluciones ácidas en electrodos de oro, carbón vítreo y diamante dopado con boro.

La respuesta voltamétrica del cromo hexavalente a varias velocidades de barrido se examinó mediante voltamperometría cíclica en un electrodo de carbono cubierto con una película de nanocelulosa dopada con 7% de fierro. Los voltamperogramas registrados a diferentes velocidades de exploración, en un rango de 0.1 a 1 V/s en una solución de HCl 0.1 M que contiene 5 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  se muestran en las figuras 3.9 y 3.10.

La tasa de reducción de  $\text{Cr}^{+6}$  en solución ácida está influenciada por la naturaleza del material del electrodo, por lo que el proceso es de carácter electrocatalítico con átomos metálicos superficiales activos que juegan un papel importante en la reducción de cromo hexavalente. El voltamperograma reveló solo un pico de reducción, el cual se observó que cambiaba a valores más negativos con un mayor aumento de la velocidad de barrido y exploración. Esto indica que la reacción es electroquímicamente irreversible.

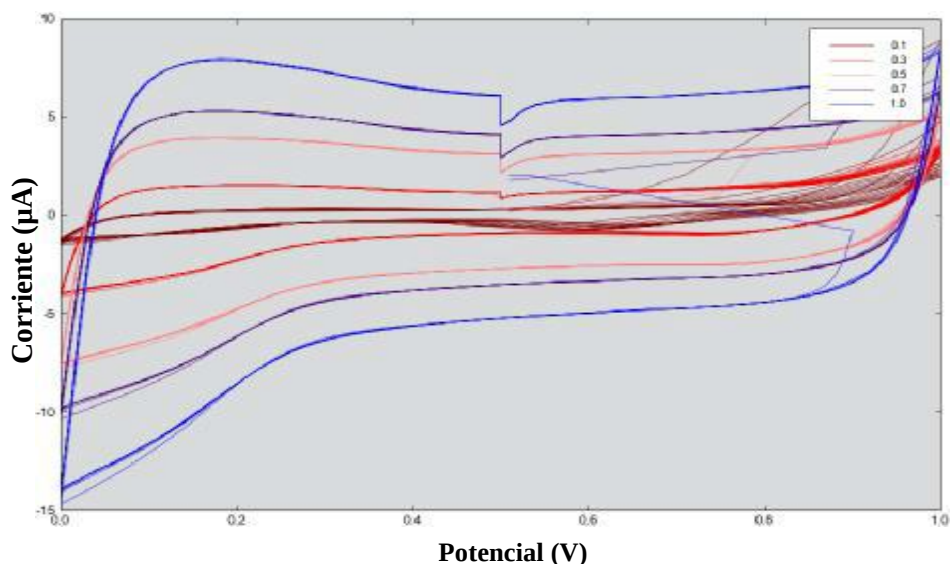


**Figura 3.9** Voltamperograma cíclico utilizando un electrodo de carbono con NC - Fe7.

El proceso de reacción podría racionalizarse como la reducción en un solo paso de  $\text{Cr}^{+6}$  ya que solamente el primer análisis con la velocidad de barrido de 0.1 V/s presentó la pequeña curva característica de la presencia y reducción de cromo, la cual se aprecia de manera evidente en la figura 3.10 debido al aumento que se le realizó al voltamperograma, las condiciones altamente corrosivas típicamente asociadas con el  $\text{Cr}^{+6}$ , o a la pasivación de los electrodos no permitieron el correcto análisis de y reducción del  $\text{Cr}^{+6}$  en la muestra.

En general, se encontró que la reproducibilidad de los resultados era pobre, lo que se explica por la influencia del ambiente corrosivo en el electrodo de carbono. Por lo tanto, el electrodo de carbono no se recomienda como electrodo de trabajo para fines analíticos de este tipo.

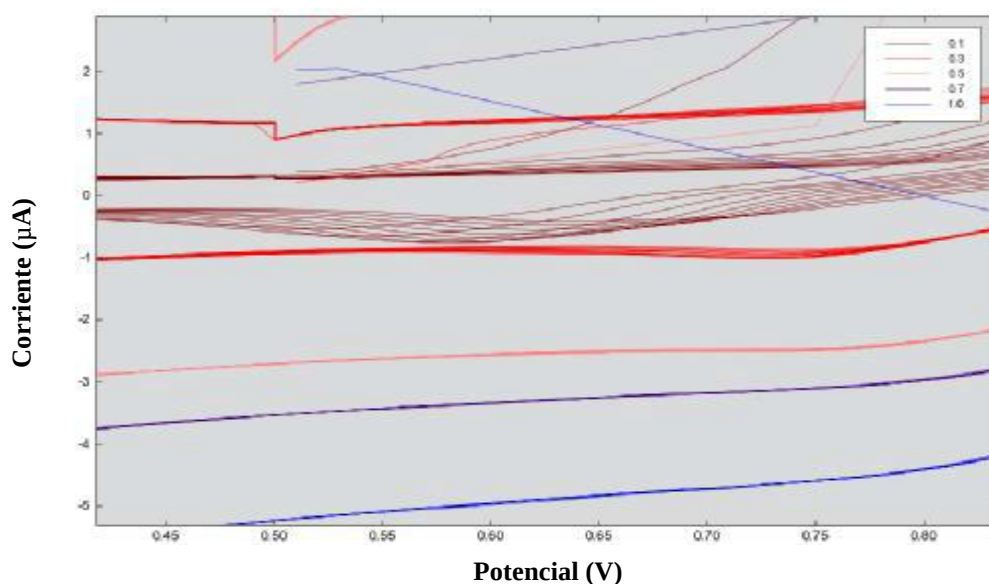


**Figura 3.10** Voltamperograma cíclico ampliado.

### 3.8 Detección electroquímica de $\text{Cr}^{+6}$ mediante un electrodo de Au

Después del análisis realizado anteriormente se llegó a la conclusión de que el uso de electrodos de carbono no son una opción viable en la detección y reducción del  $\text{Cr}^{+6}$  por ello se llevaron a cabo diversas pruebas manejando electrodos de oro dopados con NC-Fe3, NC-Fe5 y NC-Fe7 respectivamente (Figura 3.11). Las partículas de metal se pueden recubrir directamente sobre la superficie de NC para producir compuestos con excelente conductividad. Debido a sus propiedades estructurales y químicas únicas, la nanocelulosa se puede utilizar como sustituto de los materiales tradicionales en la fabricación de electrodos para varios dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.



**Figura 3.11** Electrodos de Au con NC-FeX%.

Se realizaron dos análisis electroquímicos, uno de ellos con una concentración de 5 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$  y otro con 0.05 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ , de igual forma con una variación en la velocidad de barrido tomando el siguiente rango 0.1-1 V/s.

De acuerdo a los voltamperogramas cíclicos obtenidos (Figura 3.12-3.17) observamos que a menores concentraciones de cromo hexavalente de 0.05 mg/L los picos son más visibles a un potencial de 0.6 V y 0.35 V respectivamente, además los picos del potencial máximo no se desplazan si no que se mantienen, por lo tanto, se trata de una reacción reversible en el electrodo de Au. De igual forma tenemos que a mayor concentración de  $\text{Cr}^{+6}$  pero con un porcentaje menor de hierro la respuesta a el análisis es casi nula ya que el pico respectivo de la reducción del cromo no se aprecia de manera clara como en los otros voltamperogramas cíclicos obtenidos, sin embargo a mayor concentración de hierro el pico característico aparece y de igual forma no se desplaza tras variar el rango de velocidad por lo que permanece constante mientras se va reduciendo ciclo tras ciclo.

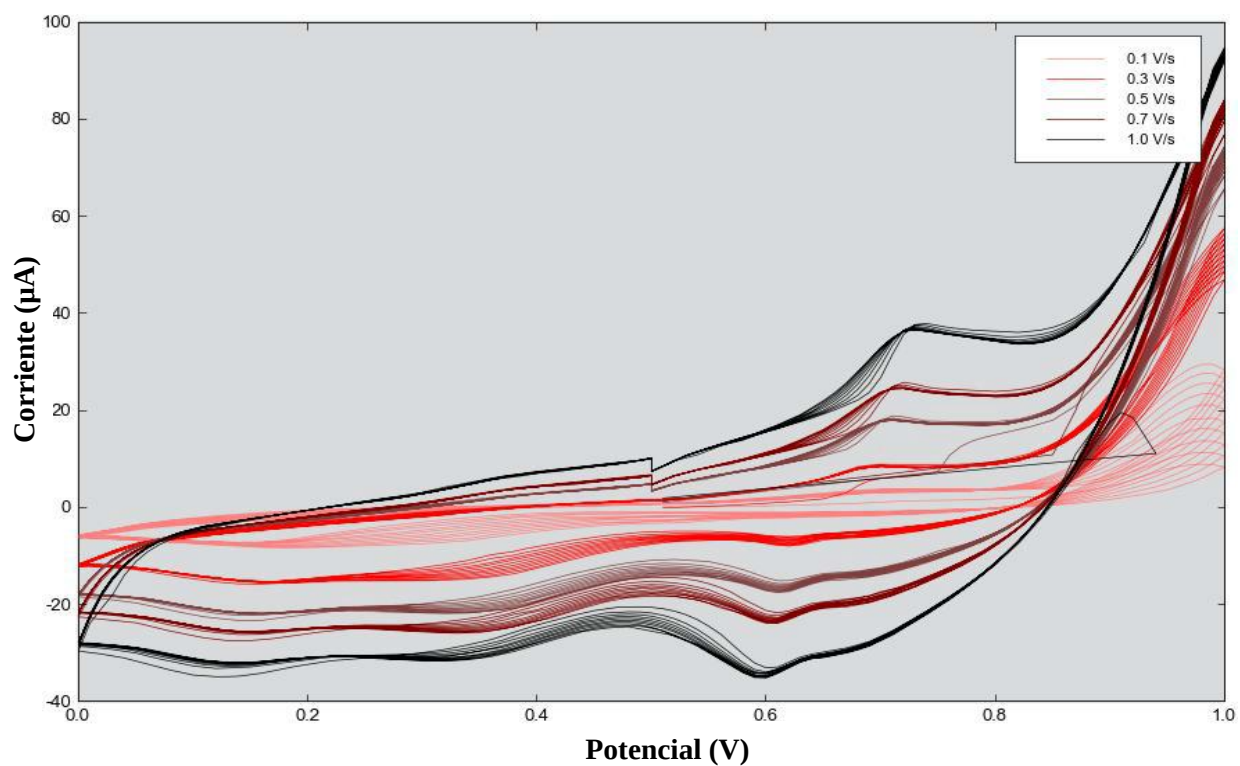


**Figura 3.12** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe3 analizando una solución de 0.05 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

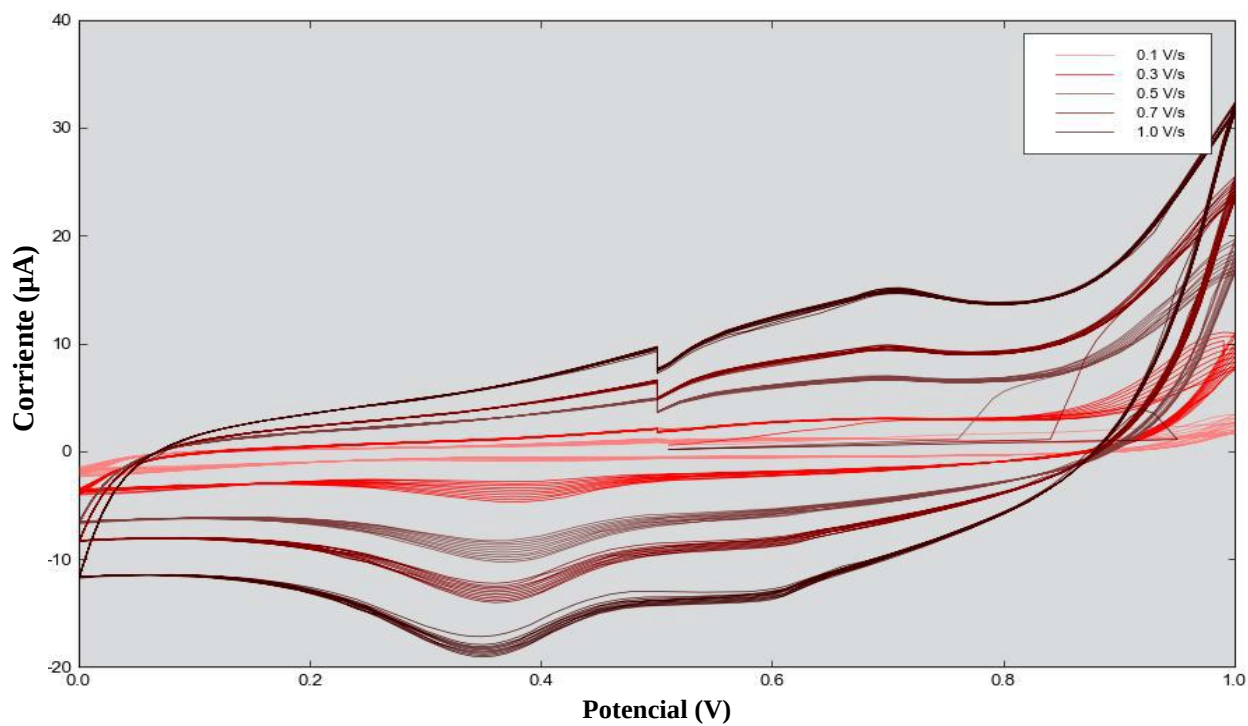


**Figura 3.13** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe5 analizando una solución de 0.05 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

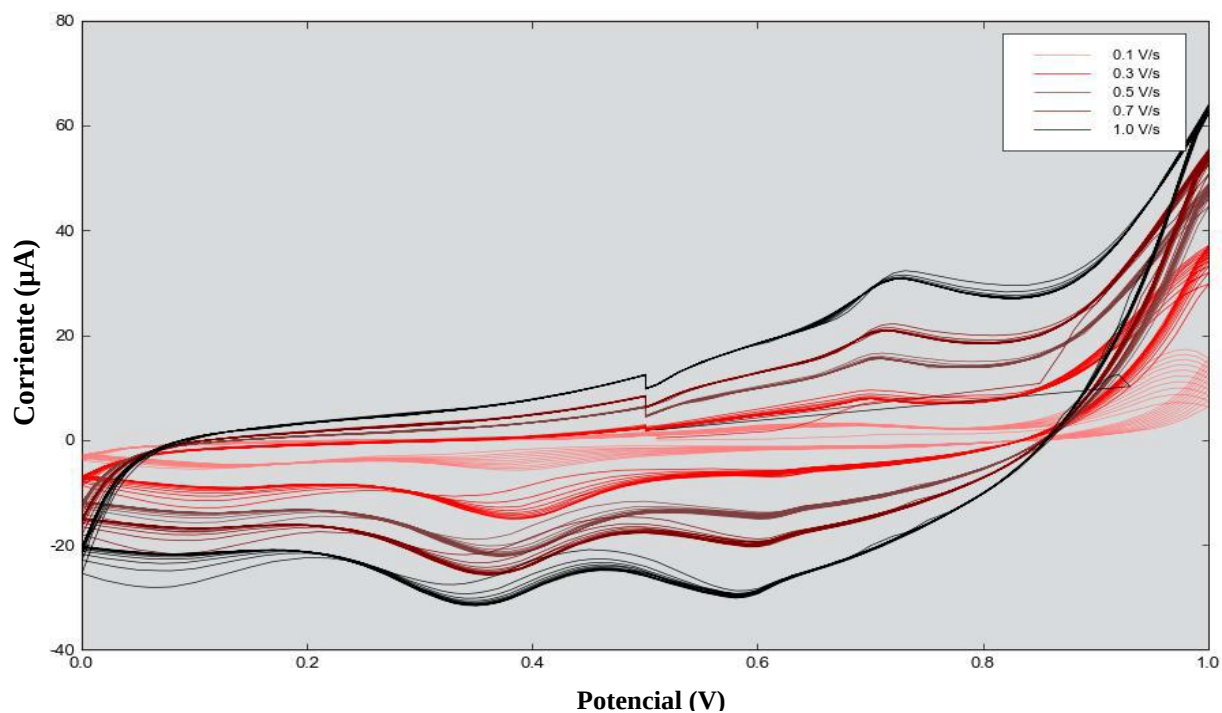


**Figura 3.14** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe7 analizando una solución de 0.05 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

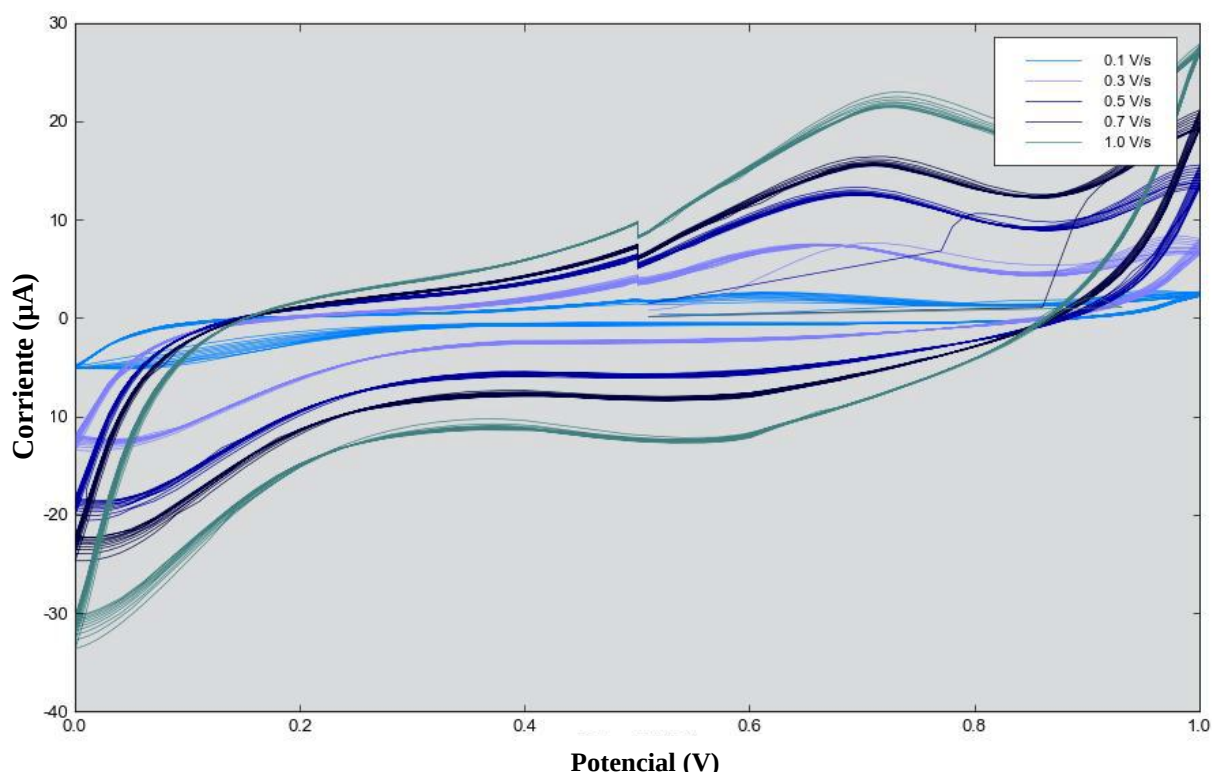


**Figura 3.15** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe3 analizando una solución de 5 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

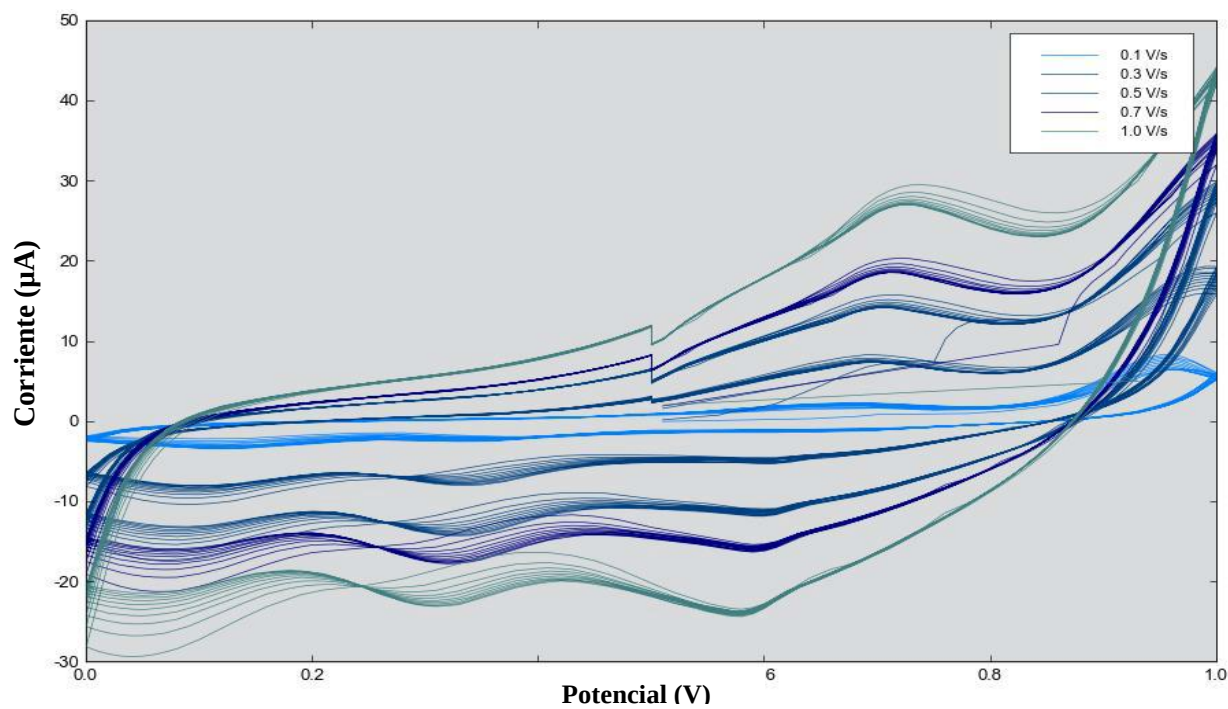


**Figura 3.16** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe5 analizando una solución de 5 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

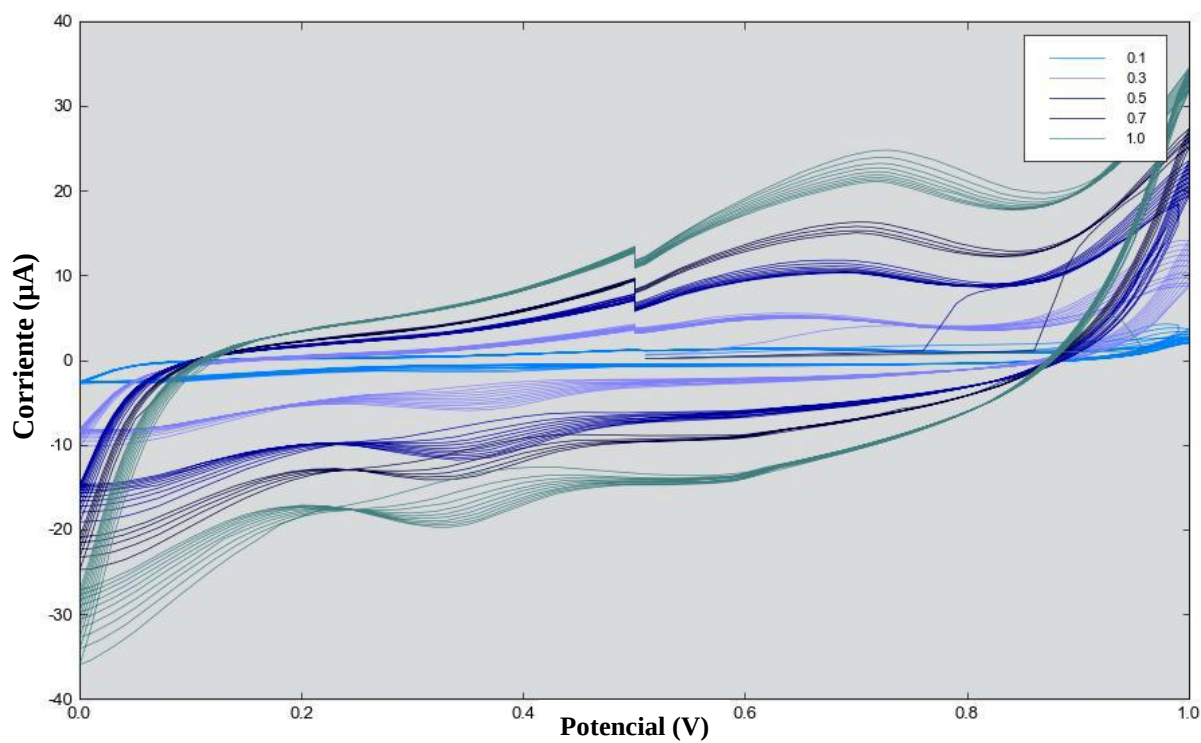


**Figura 3.17** Voltamperograma cíclico con electrodo de Au dopado con NC-Fe7 analizando una solución de 5 mg/L de  $\text{Cr}^{+6}$ .

## 4. Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de un biopolímero como lo es la celulosa y se obtuvieron nanofibras de esta para posteriormente sintetizar y obtener la nanocelulosa utilizando como materia prima la candelilla, que a su vez fue una alternativa para su reciclaje, se le realizó tratamiento como blanqueamiento para que fuera optima al momento de su uso, posteriormente se le adicionó el hierro para observar sus propiedades y nuevas características que se pudieron observar mediante pruebas de caracterización.

De acuerdo al análisis de FTIR se observó la interacción entre los compuestos. El espectro de las nanofibras de celulosa puras se pudo apreciar junto a los grupos funcionales característicos de la nanocelulosa reportada en bibliografía. Las películas de nanocelulosa con Fe presentan espectros similares a la nanocelulosa, modificando únicamente las intensidades de los picos.

El análisis mediante la titulación conductimétrica nos llevó a observar la presencia de grupos carboxilos ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COO}$ ) en la celulosa generada por la conversión de grupos hidroxilos, obteniendo de esta forma un grado de oxidación para la muestra de 0.0406, además de una densidad de carga de  $1.839 \text{ e/nm}^2$  y una densidad de los nanocristales de celulosa de  $1.6 \text{ g/cm}^3$ , donde todos los resultados fueron buenos aunque ligeramente bajos en comparación con los establecidos en bibliografía.

Las pruebas electroquímicas que se llevaron a cabo fueron por medio de voltamperometría cíclica, la primera de ellas fue solamente para conocer el rendimiento o bien la electronegatividad de la muestra, sin embargo con el fin de encontrar una aplicación en particular se utilizaron electrodos de carbono y oro para su posterior análisis dopados con NC-Fe y su posible uso en la reducción del cromo VI, el cual como ya sabemos es un componente sumamente tóxico que se encuentra en aguas residuales provenientes de industrias químicas y que sí entran en contacto con cualquier ser vivo podría ser letal. Después de varios análisis realizados se llegó a la conclusión de que los electrodos más convenientes de manejar para lograr la reducción del cromo se trataba de los electrodos de oro dopados con NC-Fe ya que eran resistentes a la corrosión y pasivación.

Las muestras y películas de NC-Fe sintetizadas por oxidación mediada por TEMPO poseen excelentes propiedades mecánicas, químicas, electroquímicas, estructurales y térmicas que

pueden ser aplicadas en diferentes procesos, algunos de ellos electroquímicos. La aplicación de Fe en la estructura de la nanocelulosa sin duda consigue potenciar algunas de las propiedades que esta posee, además de que modificando la fuente de celulosa las características y propiedades físicas del material pueden mejorar el funcionamiento y variar de manera considerable, dependiendo de la aplicación y características específicas requeridas para la nanocelulosa se decide entre cualquier fuente y/o técnica de extracción.

## Bibliografía

- [1] Pulido E., Morales A., Castro C., Koschella A., Heinze T., (2019). Upgrading Euphorbia Antisyphilitica fiber compost: A waste material turned into nanocrystalline cellulose. Industrial crops and products. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113111
- [2] Gómez, A. (2022). Tesis de Maestría. Efecto de las nanopartículas de óxido férrico incorporadas vía in situ, en las propiedades electroquímicas de las películas de nanocelulosa. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [3] Han, L. (2019). Self-Healable Conductive Nanocellulose Nanocomposites for Biocompatible Electronic Skin Sensor Systems. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17030>
- [4] Henriksson M., Lars A., y I. Per, (2009) "Cellulose Nanopaper Structure of High Toughness" Biomacromolecules. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.059>
- [5] Castro, C., y Delgado, F. (2016). Artículo. La nanocelulosa: propiedades y aplicaciones. [www.ineel.mx/boletin022016/ divulga.pdf](http://www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf)
- [6] Pech, S., (2018). Obtención y modificación de nanocristales de celulosa de residuos de agave tequilana weber para la producción de nanorefuerzos para poli(ácido láctico). [https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1271/1/PCM\\_D\\_Tesis\\_2018\\_Soledad\\_Pech.pdf](https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1271/1/PCM_D_Tesis_2018_Soledad_Pech.pdf)
- [7] Börjesson, M., y Westman, G. (2015). Crystalline Nanocellulose Preparation, Modification and Properties. INTECH, 1, 160-191. <https://dx.doi.org/10.5772/61899>
- [8] Giri, J. and Adhikari, R. (2012). Artículo. "A Brief review on extraction of nanocellulose and its application". BIBECHANA. <https://doi.org/10.3126/bibechana.v9i0.7179>
- [9] Lee, H., Hamid, S. y Zain, S. (2014). Conversion of ligninocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>
- [10] Chand, N. Chandra, S. y Singh, R. (2012). Development and characterization of sisal nanofiber reinforced polyolefin composites. Journal of Scientific Research and Reviews. <http://dx.doi.org/10.21791/IJEMS.2019.1.43>.

- [11] Isogai, A. Saito T. y Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, vol. 3, <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- [12] Saito, T y Isogai, A. (2004). TEMPO- mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystals structures of the water insoluble fractions. *Biomacromolecules*, vol. 5, <https://doi.org/10.1021/bm0497769>
- [13] Carpenter, A. W., de Lannoy, C. F., & Wiesner, M. R. (2015). Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental science & technology*. <https://doi.org/10.1021/es506351r>
- [14] Sehaqui, H.; de Larraya, U.; Liu, P.; Pfenninger, N.; Mathew, A.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. (2014). Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0310-7>
- [15] Liu, P.; Borrell, P.; Božič, M.; Kokol, V.; Oksman, K.; Mathew, A. (2015). Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  from industrial effluents. *Journal of hazardous materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.001>
- [16] Hernández, A. (2021). Tesis de licenciatura. Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de fibras de lechuguilla como refuerzo de un biocomposito. <http://repositorio.uaaan.mx:8080/xmlui/bitstream/handle>
- [17] Borja, B. (2018). Tesis de licenciatura. Síntesis y caracterización de nanocelulosas de orígenes diversos. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/120299/tfg-vfinal.pdf>
- [18] Saucedo-Pompa, S., R. Rojas-Molina, A. F. Aguilera-Carbó, A. Saenz-Galindo, H. De La Garza, D. Jasso-Cantú and C. N. Aguilar. (2009). Edible film base don candelilla wax to improve the shelf life and quality of avocado. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.02.017>

- [19] Romahn, C. F. (1992). Artículo. Principales productos forestales no maderables de México. Universidad Autónoma Chapingo. Texcoco, Estado de México. México. 376 p. <https://www.scielo.org.mx/scielo.php>
- [20] Rojas, R. (2008). Tesis de licenciatura. Estudio de la actividad antifúngica de cubiertas comestibles en ensayos in vitro e in situ sobre aguacate Hass. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Saltillo, Coah. México. 98 p
- [21] Pabón, S. (2020). Artículo. Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. <http://www.scielo.org.co/pdf/ecei/v14n27/1909-8367-ecei-14-27-9.pdf>
- [22] Severiche, C. (2013). Artículo. Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4694625.pdf>
- [23] Welch, C., (2004). Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.017>
- [24] Pulido, B. (2016). Artículo. Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (Typha domingensis). <https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals>
- [25] Ehuan, M. (2022). Informe técnico de residencia profesional. Obtención de nanocelulosa-Fe, a partir de biomasa de Euphorbia Antisyphilitica.
- [26] Universidad de las Illes Balears. Microscopia óptica. <https://sct.uib.es/Instruments-i-equipaments-Serveis-Cientificotecnics>
- [27] Norma mexicana. NMX-AA-044-SCFI-2014. Análisis de agua. Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166148/nmx-aa-044-scfi-2014.pdf>
- [28] Castañeda-Contreras, J., López-Saucedo, F., Luna-Barcenas, G., Gómez-Pastora, J., Sánchez-Téllez, D., Flores-Gallardo, S., & García-Sánchez, E. (2020). Síntesis y caracterización de nanocelulosa a partir de candelilla y su dopaje con hierro. Revista Mexicana de Ingeniería.