

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

SÍNTESIS DE APÓSITOS DE HIDROGEL DE NANOCELULOSA, QUITOSANO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS.

Que para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

M.T.A. Rocío Hernández Leal

D21073006

N° CVU CONAHCyT

391422

Director de Tesis

Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja

N° CVU CONAHCyT

230059

Co-director de Tesis

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

Cd Madero, Tamaulipas, septiembre 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **01/Septiembre/2025**

Oficio No. U10.053/2025

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. ROCÍO HERNÁNDEZ LEAL
No. DE CONTROL D21073006
P R E S E N T E

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

PRESIDENTE :	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIO:	DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA
VOCAL 1:	DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO
VOCAL 2:	DR. REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO
VOCAL 3:	DR. NELSON RANGEL VALDEZ
SUPLENTE:	DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

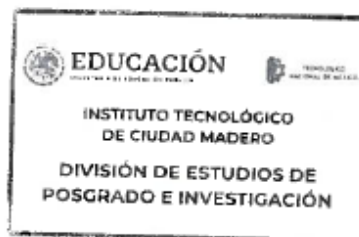
"SÍNTESIS DE APÓSITOS DE HIDROGEL DE NANOCELULOSA, QUITOSANO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON PROPIEDADES ANTIMICROBIANAS "

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®

RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
RCG/NRV/jar



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx
www.cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

A mi esposo.

A ti, mi amado esposo, gracias por caminar a mi lado con paciencia, fortaleza y sostenerme cuando lo necesitaba, por celebrar conmigo cada pequeño logro, por tu apoyo consejos y amor incondicional.

A mis hermosas hijas.

Por ser la inspiración y motivo para seguir superándome, el recordatorio de que vale la pena seguir adelante, su sonrisa y abrazos han sido el impulso y remedio para el cansancio y su amor el motor que me mantiene en movimiento.

Cada meta alcanzada lleva impreso el esfuerzo, la paciencia y el cariño con el que me han acompañado.

¡GRACIAS!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a Dios, por la salud, sabiduría, fe y esperanza, por haberme acompañado en cada paso de este camino. Su guía constante, su protección y su amor incondicional me han sostenido en los momentos de incertidumbre y han iluminado mi camino hacia la realización de este proyecto.

A mi familia, pilares de mi vida y amor incondicional.

Dr. Jorge Aurelio Lois Correa (†) y Señora Ofir Fernández. Gracias a las enseñanzas y a la inspiración que me brindaron superé retos y descubrí fortalezas. Dr. Lois, aunque ya no esté presente para compartir mis logros, su legado sigue acompañándome en cada paso que doy.

Deseo expresar mi más sincero reconocimiento y profundo agradecimiento a mis asesoras, Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja y Dra. Aidé Minerva Torres Huerta quienes con su conocimiento dedicación y compromiso han sido pieza fundamental en mi formación académica, sin olvidar también al Dr. Miguel A. Domínguez Crespo. Gracias por compartir generosamente su experiencia, por su motivación y acompañamiento. Su compromiso no solo enriqueció este trabajo, sino que también fortaleció mi crecimiento personal y profesional.

A mis amigas, por estar presentes en las horas felices, pero también en las difíciles, por escucharme, apoyarme y acompañarme. Siempre llevaré la gratitud profunda de haber contado con su valiosa amistad.

A la Secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo económico durante el desarrollo de este proyecto

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero en especial al Programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, por la oportunidad brindada para la realización de mis estudios y crecimiento profesional, en especial a aquellos que formaron parte de mi comité tutorial Dr. Reinaldo D.

Martínez Orozco, Dr. Nelson Rangel Valdez y Dr. Luis F. Cisneros Sinencio. Este logro es el reflejo del esfuerzo conjunto entre la institución y mi dedicación y representa un paso decisivo en mi camino profesional.

Al Instituto Politécnico Nacional, Agradezco la apertura, los recursos y la guía que me fueron proporcionados durante todo el proceso, elementos fundamentales que facilitaron mi aprendizaje, crecimiento, desarrollo personal y profesional.

Expreso mi gratitud a la Universidad Iberoamericana Ciudad de México, por facilitarme el uso de sus instalaciones durante las instancias realizadas para el desarrollo de este proyecto, en especial a la Dra. Esther Ramírez Meneses y Dr. Carlos Juárez Balderas

A la Universidad del Noroeste, gracias por su generosidad y apoyo logístico, para llevar a cabo mis actividades microbiológicas en un ambiente adecuado. A la Mtra. Raquel García Avalos y M.E. María Amparo Rostro Segura. Su colaboración ha sido fundamental para la realización de este trabajo, valoro profundamente la confianza depositada al permitirme acceder a sus espacios y recursos.

Gracias por su confianza, apoyo y por brindarme los recursos necesarios para crecer académica y personalmente. Este logro no solo representa un sueño cumplido, sino también el inicio de nuevos caminos y retos. Con humildad y gratitud concluyo esta etapa con la certeza de que los conocimientos y valores adquiridos serán la base para continuar aportando y creciendo en mi campo de trabajo.

Síntesis de apósitos de hidrogel de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata con propiedades antimicrobianas.

M.T.A. Rocío Hernández leal

Resumen

Este trabajo de investigación estudia el aprovechamiento de los residuos agroindustriales de bagazo de *Aloe vera* (BAV), pseudotallo de plátano (PTP) y bagazo de caña de azúcar (BCA), como fuentes sostenibles para el aislamiento de cristales de nanocelulosa (CNC), mediante un pretratamiento de deslignificación, hidrólisis alcalina y ácida. Se evaluaron los cambios morfológicos y estructurales en las diferentes biomásas mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y Difracción de Rayos X, respectivamente. Utilizando parámetros de síntesis, la concentración de H_2SO_4 45, 55 y 65 % en peso, la temperatura del proceso que varía entre 25, 40, 45 y 50 °C y los tiempos de reacción de 15, 30 y 60 min durante la hidrólisis ácida. La caracterización por microscopia electrónica de barrido mostró tamaños nanométricos y morfologías fibrilares; mediante difracción de rayos X (DRX), se observó el aumento del índice de cristalinidad en las muestras con los tratamientos utilizados, lo cual confirma la eliminación de regiones amorfas. Posteriormente, se sintetizaron los hidrogeles de nanocelulosa y quitosano, utilizando ácido cítrico como agente reticulante, las caracterizaciones mostraron un buen grado de reticulación obteniéndose la fracción gel de porcentaje entre 75.00 ± 5.93 a 85.53 ± 1.14 , un tamaño de poro dentro del intervalo de 1.38 ± 0.10 y $13.86 \pm 3.52 \mu\text{m}$; obteniéndose los mayores valores en los hidrogeles de PTP. Estos parámetros indican una buena estabilidad estructural y en consecuencia una mayor capacidad de hinchamiento, con valores superiores al 200% a las 24 horas. Después, los hidrogeles se funcionalizaron con nanopartículas de plata (NPsAg), obtenidas mediante un método verde de extracto acuoso a partir de las hojas de *Annona muricata* (guanábana), éstas se incorporan dentro de la matriz de los hidrogeles, se observó una actividad antimicrobiana efectiva, especialmente contra *Staphylococcus aureus*, evidenciado mediante ensayos de difusión en placa. Las micrografías mostraron daño estructural y morfológico en las colonias bacterianas en contacto con los hidrogeles con NPsAg, lo que sugiere una acción efectiva de las nanopartículas de plata. En general, la nanocelulosa cristalina se recomienda como refuerzo para la síntesis de hidrogeles debido a sus buenas propiedades mecánicas y funcionales, lo que lo convierte en un material prometedor como apósito de hidrogel para aplicaciones biomédicas.

Palabras clave: Residuos agrícolas; celulosa nanocrystalina; hidrogeles; aplicaciones biomédicas

Synthesis of nanocellulose hydrogel dressings, chitosan and silver nanoparticles with antimicrobial properties.

M.T.A. Rocío Hernández Leal

Abstract

This research the use of agro-industrial waste from Aloe vera bagasse (BAV), banana pseudostem (PTP), and sugarcane bagasse (BCA), as sustainable sources for the isolation of nanocellulose crystals (CNC), through a pretreatment of delignification, alkaline hydrolysis, and acid hydrolysis. Morphological and structural changes in the different biomasses were evaluated, using synthesis parameters of H₂SO₄ concentration (45, 55, and 65 wt%), process temperature 25, 40, 45, and 50 °C, and reaction times of 15, 30, and 60 min during acid hydrolysis. Scanning electron microscopy characterization showed nanometric sizes, fibrillar morphologies, and X-ray diffraction (XRD) showed an increase in the crystallinity index in the treatments used, confirming the elimination of amorphous regions. Subsequently, hydrogels were synthesized, of nanocellulose, chitosan and citric acid was used as a crosslinking agent, the characterization showed a good degree of crosslinking showing gel fraction percentages of 75.00 ± 5.93 to 85.53 ± 1.14 and pore size between 1.38 ± 0.10 and 13.86 ± 3.52 μm . The comparative analysis indicated that the PTP hydrogels presented the highest gel fraction values. These parameters indicate good structural stability and swelling capacity greater than 200% at 24 hours. Then, the hydrogels were functionalized with silver nanoparticles (NPsAg) obtained by a green method from aqueous extract of *Annona muricata*, these are incorporated into the matrix of the hydrogels, an effective antimicrobial activity was observed, especially against *Staphylococcus aureus*, evidenced by plate diffusion tests. micrographs showed structural and morphological damage in bacterial colonies in contact with NPsAg hydrogels, suggesting the effective action of silver nanoparticles. In general, crystalline nanocellulose is recommended as a reinforcement for hydrogel synthesis due to its good mechanical and functional properties, making it a promising material as a hydrogel dressing for biomedical applications.

Keywords: Agricultural waste; nanocrystalline cellulose; hydrogels; biomedical application

Índice general

	Pág.
Resumen	vii
Abstract.....	viii
Índice general.....	ix
Índice de tablas	xiii
Índice de figuras	xv
Nomenclatura.....	xx
1. Introducción	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivo general.	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Justificación.	3
1.4 Organización de la tesis.	4
2. Fundamento teórico.....	6
2.1 Celulosa.	6
2.1.1 Composición química.....	6
2.1.2 Métodos y procesos para la obtención de celulosa.....	8
2.2 Nanocelulosa.....	9
2.2.1 Fibras de nanocelulosa (FNC).	10
2.2.2 Celulosa nanocristalina (CNC).	10
2.2.3 Nanocelulosa bacteriana (NCB).	10
2.3 Fuentes alternas para la extracción de celulosa.	11
2.3.1 Bagazo de caña de azúcar, <i>Saccharum officinarum</i> (BCA).	11
2.3.2 Bagazo de <i>Aloe vera</i> (BAV).	12
2.3.3 Pseudotallo de plátano, <i>Musa paradisiaca</i> (PTP).	12
2.4 Quitosano.	13
2.4.1 Composición química.....	14
2.4.2 Propiedades biológicas.	15
2.5 Plata.	16
2.6 Nanopartículas de plata.....	17
2.6.1 Síntesis de nanopartículas de plata.	17
2.7 Mecanismos de acción antimicrobianos.	19

2.7.1	Adherencia de las NPsAg en la pared y membrana celular bacteriana.	19
2.7.2	Penetración de las NPsAg dentro de la célula y desestabilización de estructuras intracelulares y biomoléculas.	20
2.7.3	Toxicidad y estrés oxidativo celular causado por NPsAg.	21
2.7.4	Modulación de vías de transducción de señales	21
2.8	Hidrogeles.	22
2.8.1	Clasificación.	22
2.8.2	Apósitos de hidrogel.	23
2.9	Reticulante o agente entrecruzante.	23
2.9.1	Agente reticulante, ácido cítrico.	24
2.10	Piel.	24
2.10.1	Características generales de la piel.	25
2.10.2	Heridas en la piel.	26
2.10.3	Infecciones en la herida.	28
3.	Estado del Arte	29
4.	Metodología	32
4.1	Recolección y pretratamiento de residuos agroindustriales.	33
4.1.1	Caracterizaciones de la biomasa.	34
4.2	Extracción de celulosa.	34
4.2.1	Caracterización de la celulosa	35
4.3	Obtención y caracterización de nanocelulosa.	35
4.3.1	Caracterización de la nanocelulosa.	36
4.3.2	Rendimiento	36
4.4	Matriz experimental para la obtención de nanocelulosa.	36
4.5	Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata (NPsAg).	37
4.5.1	Caracterización de NPsAg.	38
4.6	Síntesis y caracterización de hidrogeles	38
4.7	Matriz experimental de hidrogeles.	39
4.8	Técnicas de caracterización empleadas.	39
4.8.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	39
4.8.2	Microscopia electrónica de transmisión (MET).	40
4.8.3	Difracción de rayos X (DRX).	41
4.8.4	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	42
4.8.5	Dispersión dinámica de luz (DLS).	44
4.8.6	Evaluación de la porosidad.	45
4.8.7	Determinación de fracción gel.	45
4.8.8	Determinación del comportamiento de hinchamiento.	46

4.8.9	Análisis termogravimétrico.	46
4.8.10	Ensayo de propiedades mecánicas.....	46
4.8.11	Evaluación antibacteriana.....	48
5.	Análisis y resultados.	50
5.1	Recolección y pretratamiento de residuos agroindustriales.....	50
5.1.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	52
5.1.2	Difracción de rayos X (DRX).....	56
5.1.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	56
5.2	Obtención de celulosa.	58
5.2.1	Rendimiento de celulosa.....	59
5.2.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	59
5.2.3	Difracción de rayos X (DRX).....	62
5.2.4	Tamaño de cristalita e índice de cristalinidad.	65
5.2.5	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	68
5.3	Obtención de nanocelulosa.	69
5.3.1	Rendimiento de cristales de nanocelulosa.	71
5.3.2	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	72
5.3.3	Difracción de rayos X (DRX).....	93
5.3.4	Tamaño de cristalita y % de cristalinidad.....	101
5.3.5	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	103
5.3.6	Dispersión dinámica de luz (DLS).	111
5.4	Síntesis de nanopartículas de plata NPsAg.....	117
5.4.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	118
5.4.2	Microscopía electrónica de transmisión (MET).	119
5.4.3	Difracción de rayos X (DRX).....	121
5.4.4	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).	122
5.5	Hidrogeles.	123
5.5.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	124
5.5.2	Fracción gel.	127
5.5.3	Porosidad y tamaño de poro.	130
5.5.4	Determinación del comportamiento de hinchamiento.....	131
5.5.5	Microscopia electrónica de barrido (MEB).	133
5.4.5	Análisis termogravimétrico (TGA).	137
5.4.6	Ensayo de propiedades mecánicas.....	141
	Conclusiones y recomendaciones.	147

Referencias.	151
Anexos.....	166

Índice de tablas

Tabla 2.1 Métodos y procesos utilizados en el aislamiento de la nanocelulosa.	9
Tabla 2.2 Clasificación de las heridas.	26
Tabla 4.1 Matriz experimental para la obtención de nanocelulosa de las diferentes biomasas.	37
Tabla 4.2 Relación de quitosano/celulosa en la síntesis de hidrogeles.	39
Tabla 5.1 Asignación de grupos funcionales en las bandas de absorción de los espectros de FTIR de las biomasas obtenidas de residuos agroindustriales.	55
Tabla 5.2 Rendimiento de los cristales de celulosa obtenida de las diferentes biomasas	59
Tabla 5.3 Tamaño de cristalito obtenido en las diferentes biomasas.	66
Tabla 5.4 Cristalinidad obtenida en los diferentes procesos de las biomasas hasta la celulosa.	67
Tabla 5.5 Rendimiento de los cristales de nanocelulosa obtenida de las diferentes biomasas de BAV, PTP y BCA.	72
Tabla 5.6 Asignación de grupos funcionales en las bandas de absorción de los espectros de FTIR de la obtención de nanocelulosa.	78
Tabla 5.7 Determinación de % de cristalinidad mediante FTIR, para los cristales de nanocelulosa de BAV, PTP y BCA.	79
Tabla 5.8 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa de bagazo de <i>Aloe vera</i>	87
Tabla 5.9 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa en pseudotallo de plátano	88
Tabla 5.10 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa de bagazo de caña de azúcar	89
Tabla 5.11 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de <i>Aloe vera</i>	90
Tabla 5.12 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de pseudotallo de plátano.	91
Tabla 5.13 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de caña de azúcar.	92
Tabla 5.14 Tamaño de cristalita y % de cristalinidad de la nanocelulosa.	102
Tabla 5.15 Diámetro hidrodinámico de la nanocelulosa obtenida de las diferentes biomasas.	113
Tabla 5.16 Fracción gel de los hidrogeles de BAV, PTP y BCA.	128
Tabla 5.17 Fracción gel de los hidrogeles funcionalizados de BAV, PTP y BCA.	129

Tabla 5.18 Datos obtenidos de los ensayos de las propiedades mecánicas de los hidrogeles de CNC-BAV, PTP y BCA.	142
--	-----

Índice de figuras

Figura 2.1 Estructura química de la celulosa.....	7
Figura 2.2 Polimorfos de la celulosa	8
Figura 2.3 Representación esquemática de la nanocelulosa.....	9
Figura 2.4 Planta y bagazo de caña de azúcar <i>Saccharum officinarum</i>	12
Figura 2.5 Hoja de <i>Aloe vera</i> , corte transversal a) corteza, b-c) parénquima.	12
Figura 2.6 1) Planta de plátano, 2) pseudotallo de plátano y 3) pseudotallo de plátano, a) corte transversal y b) corte horizontal.	13
Figura 2.7 Estructura química del quitosano.....	15
Figura 2.8 Métodos de síntesis de NPsAg.....	18
Figura 2.9 Proceso de síntesis verde de nanopartículas de plata.....	19
Figura 2.10 Membrana celular de bacterias a) grampositivas, b) gramnegativas.	20
Figura 2.11 Mecanismos de acción de las NPsAg en las bacterias [81].	21
Figura 2.12 Representación esquemática del agente entrecruzante o reticulante en los hidrogeles.	24
Figura 2.13 Representación esquemática de las capas de la piel.	26
Figura 2.14 Etapas de cicatrización de la herida, a) coagulación, b) inflamación	28
Figura 4.1 Molino Foss cyclotec CT-293.....	34
Figura 4.2 Hojas de guanábana (<i>Annona muricata</i>).....	38
Figura 4.3 Microscopio electrónico de barrido.	40
Figura 4.4 Microscopio electrónico de transmisión.	41
Figura 4.5 Difractómetro de rayos X.....	41
Figura 4.6 Espectrofotómetro de infrarrojo (IR).	43
Figura 4.7 Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS).	45
Figura 4.8 Sistema de ensayos de tensión para pruebas mecánicas.	47
Figura 4.9 Método de siembra por estría, rotación de 60°.	49
Figura 5.1 Proceso para la obtención de fibras de pseudotallo de plátano (<i>Musa paradisiaca</i>), a) pseudotallo de plátano, b) corte horizontal y transversal y c) obtención de fibras.	50
Figura 5.2 Fibras de pseudotallo de plátano obtenidas durante los procesos de secado, a) proceso ineficiente, b) proceso eficiente.	51
Figura 5.3 Bagazo de caña de azúcar.	51
Figura 5.4 Proceso de obtención de fibras de <i>Aloe vera</i> ; a-b) lavado de hojas, c) extracción de gel de <i>Aloe vera</i> , d) bagazo molido y e) obtención de partículas de 500 µm.	51

Figura 5.5 Biomosas; a) pseudotallo de plátano, b) bagazo de <i>Aloe vera</i> , c) bagazo de caña de azúcar.	52
Figura 5.6 Estructura química, a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina.....	53
Figura 5.7 Espectro de FTIR de las fibras de biomasa sin tratamiento.	54
Figura 5.8 Difractograma de biomosas lignocelulósicas a) bagazo de caña de azúcar, b) pseudotallo de plátano, c) bagazo de <i>Aloe vera</i>	56
Figura 5.9 Micrografías de las biomosas, a-b) bagazo de caña de azúcar, c-d) pseudotallo de plátano, e-f) bagazo de <i>Aloe vera</i>	57
Figura 5.10 Proceso de blanqueamiento y extracción de celulosa.	58
Figura 5.11 Espectro de FTIR del proceso de deslignificación y obtención de celulosa a) bagazo de caña de azúcar, b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de <i>Aloe Vera</i>	60
Figura 5.12 a) Difractograma general de DRX, BAV, deconvolución, b) ST fibra sin tratamiento c) BL blanqueamiento y d) HA celulosa.	63
Figura 5.13 a) Difractograma general de DRX, PTP, deconvolución, b) ST fibra sin tratamiento c) BL blanqueamiento y d) HA celulosa.	64
Figura 5.14 a) Difractograma general del DRX, BCA, deconvolución, b) ST fibra sin tratamiento c) BL blanqueamiento de fibras y d) HA obtención de celulosa.....	64
Figura 5.15 Micrografías de MEB de fibras de residuos agroindustriales, a) bagazo de caña de azúcar BL, b) tratamiento alcalino HA, c) pseudotallo de plátano BL, d) tratamiento alcalino HA, e) bagazo de <i>Aloe vera</i> BL, f) tratamiento alcalino HA.....	69
Figura 5.16 Proceso de extracción de cristales de nanocelulosa (CNC) de residuos agroindustriales de BAV, PTP y BCA, mediante hidrólisis ácida de H_2SO_4	70
Figura 5.17 Biomosas degradadas en la obtención de nanocelulosa sintetizadas a, $C_{65}T_{40}$. a) bagazo de <i>Aloe vera</i> , b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de caña de azúcar	71
Figura 5.18 Espectros de transmitancia FTIR de muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 a 65 % en peso, temperaturas de 25 °C y tiempo de reacción de 15 min.	74
Figura 5.19 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de BAV a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) $BAVC_{45t30}$, b) $BAVC_{45t60}$, c) $BAVC_{55t30}$, d) $BAVC_{55t60}$	75
Figura 5.20 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de PTP a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) $PTPC_{45t30}$, b) $PTPC_{45t60}$, c) $PTPC_{55t30}$, d) $PTPC_{55t60}$	76
Figura 5.21 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de BCA a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) $BCAC_{45t30}$, b) $BCAC_{45t60}$, c) $BCAC_{55t30}$, d) $BCAC_{55t60}$	77
Figura 5.22 Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares.....	83

Figura 5.23 Espectros de la segunda derivada de FTIR de las muestras de cristales nanocelulosa pretratadas con H ₂ SO ₄ de BAV, con diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) BAVC _{45t30} , b) BAVC _{45t60} , c) BAVC _{55t30} , d) BAVC _{55t60}	84
Figura 5.24 Espectros de la segunda derivada de FTIR de muestras de cristales de nanocelulosa pretratadas con H ₂ SO ₄ de PTP a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) PTPC _{45t30} , b) PTPC _{45t60} , c) PTPC _{55t30} , d) PTPC _{55t60}	85
Figura 5.25 Espectros de la segunda derivada de FTIR de muestras de cristales de nanocelulosa pretratadas con H ₂ SO ₄ de BCA a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) BCAC _{45t30} , b) BCAC _{45t60} , c) BCAC _{55t30} , d) BCAC _{55t60}	86
Figura 5.26 Difractograma de nanocelulosa obtenida con la concentración de 65% peso de H ₂ SO ₄ , temperatura 25 °C, y sus de convoluciones a) bagazo de <i>Aloe vera</i> , b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de caña de azúcar.	94
Figura 5.27 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de <i>Aloe vera</i> y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BAVC _{45t30} y b) BAVC _{45t60}	95
Figura 5.28 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de <i>Aloe vera</i> y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BAVC _{55t30} y b) BAVC _{55t60}	96
Figura 5.29 Difractograma de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) PTPC _{45t30} y b) PTPC _{45t60}	97
Figura 5.30 Difractograma de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) PTPC _{55t30} y b) PTPC _{55t60}	98
Figura 5.31 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BCAC _{45t30} y b) BCAC _{45t60}	99
Figura 5.32 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar, su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BCAC _{55t30} y b) BCAC _{55t60}	100
Figura 5.33 Micrografías de nanocelulosa tratadas con H ₂ SO ₄ (65% peso), temperatura (25 °C), tiempo de reacción (15 min) a) bagazo de <i>Aloe vera</i> , b) pseudotallo de plátano y C) bagazo de caña de azúcar.	104
Figura 5.34 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de <i>Aloe vera</i> tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) BAVC _{45t30} y e-h) BAVC _{45t60}	105
Figura 5.35 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de <i>Aloe vera</i> tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) BAVC _{55t30} y e-h) BAVC _{55t60}	106

Figura 5.36 Micrografías de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) PTPC _{45t30} y e-h) PTPC _{45t60}	107
Figura 5.37 Micrografías de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) PTPC _{55t30} y e-h) PTPC _{55t60}	108
Figura 5.38 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) BCAC _{45t30} y e-h) BCAC _{45t60}	109
Figura 5.39 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar tratadas con diferentes condiciones de concentración de H ₂ SO ₄ , temperatura y tiempo de reacción: a-d) BCAC _{55t30} y e-h) BCAC _{55t60}	110
Figura 5.40 Dispersión de nanocelulosa en solución acuosa para su evaluación mediante DLS.....	111
Figura 5.41 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de BAV obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) BAVC _{45t30} (b) BAVC _{45t60} c) BAV C _{55t30} , (d) BAVC _{55t60} y e) BAVC _{65t15T25}	114
Figura 5.42 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de PTP obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) PTPC _{45t30} b) PTPC _{45t60} c) PTPC _{55t30} , (d) PTPC _{55t60} y e) PTPC _{65t15T25}	115
Figura 5.43 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de BCA obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) BAVC _{45t30} (b) BCAC _{45t60} c) BCAC _{55t30} , (d) BCAC _{55t60} y e) BCAC _{65t15T25}	116
Figura 5.44 Síntesis de NPsAg, utilizando un método verde con extracto acuoso de <i>Annona muricata</i>	117
Figura 5.45 Obtención de nanopartículas de plata.	117
Figura 5.46 Espectros de FTIR, síntesis de NPsAg con extracto acuoso de <i>Annona muricata</i>	119
Figura 5.47 Micrografías TEM, de las NPsAg en sus diferentes concentraciones a) 1 mM, b) 2 mM y c) 3 mM.....	120
Figura 5.48 Difractograma de NPsAg en sus diferentes concentraciones.....	121
Figura 5.49 Espectros UV-vis de las NPsAg en sus diferentes concentraciones de síntesis.	122
Figura 5.50 Mecanismo de reacción de la síntesis de hidrogeles.	123
Figura 5.51 Hidrogeles de celulosa quitosano con diferentes proporciones, a)1:1, b)1:1.5 y c)1:2	124
Figura 5.52 Espectros de FTIR de celulosa, quitosano, ácido cítrico e hidrogeles sintetizados con las tres biomásas con la concentración del 65% peso de H ₂ SO ₄	126

Figura 5.53 Espectros de FTIR de hidrogeles sintetizados con las tres biomásas con la concentración del 45 y 55% peso de H ₂ SO ₄	127
Figura 5.54 % de hinchamiento de los hidrogeles del 45, 55 y 65 % peso a pH 4, 7 y 10.	132
Figura 5.55 Micrografías de hidrogeles de nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico; a-e) bagazo de <i>Aloe vera</i> , f-j) pseudotallo de plátano y k-o) bagazo de caña de azúcar.	135
Figura 5.56 Micrografías de hidrogeles funcionalizados de nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico; (a-e) bagazo de <i>Aloe vera</i> , (f-j) pseudotallo de plátano y (k-o) bagazo de caña de azúcar.....	136
Figura 5.57 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de BAV.	138
Figura 5.58 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de PTP.....	139
Figura 5.59 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de BCA.	140
Figura 5.60 Ensayos de tensión de hidrogeles de BAV	141
Figura 5.61 Curvas de carga-desplazamiento y tensión-deformación de hidrogeles obtenidos de a-b) CNC-BAV, c-d) CNC-PTP y e-f) CNC-BCA.....	143
Figura 5.62 Proceso de siembra de <i>Staphylococcus aureus</i> en hidrogeles funcionalizados con NPsAg.....	144
Figura 5.63 Micrografías MEB de <i>Staphylococcus aureus</i> después del contacto con los hidrogeles funcionalizados.	145
Figura 5.64 Análisis microbiológico de <i>Staphylococcus aureus</i>	146

Nomenclatura

AC	Ácido cítrico
BAV	bagazo de <i>Aloe vera</i>
BCA	bagazo de caña de azúcar
BL	Blanqueamiento
CNC	Celulosa nanocristalina
FNC	Fibras de nanocelulosa
FDA	Asociación de Drogas y Alimentos
HDG	Hidrogel
HA	Hidrólisis alcalina
NCB	Nanocelulosa bacteriana
NPsAg	Nanopartículas de plata
PTP	pseudotallo de plátano
ST	Sin tratamiento
SDD	Sulfadiazina de plata
TEMPO	Tetrametilpiperidina-1-oxilo

1. Introducción

La preocupación actual por la protección del medio ambiente y el cuidado de la salud, ha contribuido al desarrollo de nuevos nanomateriales. La celulosa, es el polímero natural más abundante de la tierra, es un componente estructural de las plantas, también se puede encontrar en animales marinos y algas [1]; puede ser producida por bacterias del género *Acetobacter* [2], donde se obtiene la celulosa cristalina en su estado natural. Las propiedades más importantes son su degradabilidad, disponibilidad, sostenibilidad, biocompatibilidad, no toxicidad y bajo costo; éstas la convierten en la materia prima para varios tipos de industrias, como la textil [3], alimenticia [4], médica [5], cosmética [6], química, entre otras. Su producción a escala nanométrica presenta características de resistencia y rigidez [7], baja densidad, baja expansión térmica, área superficial modificable, ya que posee grupos hidroxilo reactivos, que son atractivos para el desarrollo de nuevos materiales con diversidad de aplicaciones [8], como para el tratamiento de aguas residuales [9], lentes de contacto, hidrogeles, andamios y liberación de fármacos [10], entre otros. La aplicación de celulosa para obtener hidrogeles con características tridimensionales, absorción de agua, fluidos fisiológicos y su biocompatibilidad le confiere propiedades para ser utilizada como apósito, cubrir heridas de la piel del ambiente externo, además el quitosano y nanopartículas de plata asociados a este hidrogel mejora la eficiencia, minimizando la proliferación de organismos patógenos.

1.1 Planteamiento del problema.

Las heridas en la piel pueden sufrir de infecciones provocadas por bacterias, debido a un tratamiento poco eficaz para cubrirlas del ambiente externo, impidiendo que éstas sanen correctamente provocando cuadros infecciosos severos.

Estas lesiones son susceptibles a infecciones intrahospitalarias, las cuales representan un grave problema de salud pública; aumenta el índice de mortalidad relacionado a los cambios fisiológicos asociadas a estas lesiones, ya que se aumenta la predisposición a diferentes tipos de infecciones, lo que provoca un incremento de atención en la salud, aunado a los daños psicológicos, físicos y económicos del paciente, por lo tanto, es necesario controlar el crecimiento de organismos patógenos.

1.2 Objetivos.

1.1.1 Objetivo general.

Obtener un hidrogel de nanocelulosa obtenida de residuos agroindustriales, con quitosano y nanopartículas de plata, como apósito con propiedades antibacterianas

1.1.2 Objetivos específicos.

1. Caracterización física, química y morfológicas de los residuos agroindustriales.
2. Obtener nanocelulosa cristalina de residuos agroindustriales, caracterizar sus propiedades físicas, químicas y morfológicas, para obtener sus parámetros óptimos.
3. Sintetizar nanopartículas de plata, utilizando extracto acuso de *Anona muricata* y determinar las propiedades físicas, químicas y morfológicas para obtener sus parámetros óptimos.
4. Sintetizar hidrogeles, de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata determinar sus características físicas, químicas, morfológicas y biológicas para obtener sus parámetros óptimos.

1.3 Justificación.

La utilización de la biomasa lignocelulósica de desechos agrícolas e industriales representa una opción viable como materia prima, debido a su disponibilidad y contenido de celulosa; así mismo, contribuye a mejorar el impacto ambiental ocasionado por la gran cantidad de remanentes generada durante los procesos de cosecha, concentración, distribución e industrialización de las materias primas; algunos residuos que actualmente se generan en México son los tallos y vainas del sorgo, la paja del trigo, de la cebada y el frijol, la cáscara y pulpa del café, bagazo de naranja y caña de azúcar, tallos y hojas del maíz, el exocarpio del *Aloe vera* y pseudotallos de la planta del plátano [11].

Una aplicación de la celulosa dentro de la industria médica son los apósitos de hidrogel, materiales formados por una red tridimensional, blandos, con la capacidad de absorber una gran cantidad de agua o fluidos fisiológicos sin deformarse [12]; su baja toxicidad, biocompatibilidad y estabilidad mecánica, los hacen atractivos en la administración de fármacos, apósitos y en la ingeniería de tejidos [13]; además, éstos se pueden funcionalizar para mejorar sus propiedades de acuerdo a la aplicación deseada, para la generación de apósitos se pueden combinar con quitosano y a su vez incluir nanopartículas de plata para obtener mejores propiedades antifúngicas y bactericidas.

Las nanopartículas de plata (NPsAg), presentan propiedades bactericidas contra una gran variedad de bacterias gram positivas y gram negativas, penetran la célula bacteriana, causando estrés oxidativo y desestabilizando sus estructuras intracelulares [14], pueden ser sintetizadas mediante métodos verdes, amigables con el medio ambiente y considerados aptos para aplicaciones médicas y brindar propiedades antimicrobianas, representan una alternativa viable como potencial material utilizado en el tratamiento de heridas. Una alternativa verde a utilizar es extracto acuoso de hojas de *Annona muricata*, sus ingredientes activos, proteínas, péptidos y carbohidratos, son considerados una alternativa como agente reductor y estabilizador de NPsAg. Por otra parte, el quitosano es un polímero natural con propiedades de compatibilidad y degradabilidad, apto para ser utilizado como apósito, presenta propiedades antimicrobianas debido a la propiedad catiónica de los grupos amino, es capaz de interactuar con la membrana celular bacteriana cargada negativamente también,

se ha reportado que ayuda a inhibir la proliferación de diversos hongos, incluidos *Cándida albicans*, patógeno oportunista causante de infecciones [15].

La funcionalización con nanopartículas de plata y quitosano de los apósitos de hidrogeles de nanocelulosa, su estructura 3D, propiedades de absorción de humedad y fluidos fisiológicos, permitirá la protección en las heridas de los agentes externos medioambientales, minimizando y evitando infecciones provocadas con microorganismos, como hongos, mohos y bacterias, las cuales al encontrar las propiedades idóneas pueden propiciar complicaciones en la cicatrización y provocar que la herida se vuelva crónica [16]. Por lo tanto, es necesario controlar el crecimiento de organismos patógenos [17], para lo cual, el cuidado apropiado de la herida es indispensable para una recuperación eficiente, rápida y sin complicaciones, por lo que se debe mantener limpia y cubierta, para esto se recomienda el uso de apósitos en los tratamientos de heridas, como apoyo en la recuperación y cicatrización para evitar riesgos de infección [18]. Por esto, es de suma importancia la generación de apósitos de menor costo, biocompatibles, que puedan utilizarse en pequeñas y grandes extensiones de heridas, que ayuden a evitar y prevenir la proliferación de microorganismos.

La obtención de apósitos de hidrogel de celulosa provenientes de residuos agroindustriales, representa una opción viable, sostenible, que contribuirá a disminuir los residuos generados durante la producción de diversos productos agroindustriales en los diferentes tipos de industrias, estos hidrogeles representarán un avance tecnológico novedoso, como apósito en el tratamiento de heridas, amigable con el medio ambiente, que permita obtener propiedades de biocompatibilidad y no toxicidad.

1.4 Organización de la tesis.

La estructura de la tesis está conformada por el Capítulo 1, donde se menciona la introducción, planteamiento del problema, justificación y objetivos; en el Capítulo 2, están los fundamentos teóricos que ayudan a comprender los conceptos básicos sobre los que se sustenta y comprende la investigación; Capítulo 3, estado del arte, se encuentran los trabajos que se consideraron como base para la realización de este proyecto; Capítulo 4, se presenta la metodología la cual comprende la síntesis de los apósitos de hidrogeles y su funcionalización; por último, en el Capítulo 5 se discuten y analizan resultados obtenidos de

acuerdo a la síntesis funcionalización y propiedades encontradas por las diferentes técnicas de caracterización y comprobación de eficiencia del apósito de celulosa como potencial inhibidor de microorganismos; finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo, referencias y anexos, conteniendo información adicional e importante del contenido de la tesis.

2. Fundamento teórico

2.1 Celulosa.

Es el biopolímero más abundante de la tierra se produce principalmente en las plantas y constituye uno de los compuestos fundamentales de su estructura y sostén, representa más del 50% del contenido de carbono en el reino vegetal [19],[20],[21]; también, es producida por organismos marinos invertebrados del género *Tunicata*, algas y bacterias dentro de la que destaca *Gluconacetobacter xylinus*, tiene grupos hidroxilo, lo que la hace susceptible a modificaciones y atractiva para ser utilizada en diversas aplicaciones para diferentes tipos de industrias.

2.1.1 Composición química.

Fue descubierta por el químico francés Anselme Payen en 1838; su estructura fue determinada por Hermann Staudinger, en 1920, quien la identificó como un homopolisacárido lineal que consta de β -(1 $\rightarrow$ 4) D-glucosa, unidas covalentemente (Figura 2.1), por enlaces glucosídicos entre los átomos de carbono C-1 y C-4 de unidades de glucosa. El polímero lineal de glucosa forma una estructura que es soportada por fuerzas de van der Waals, así como por enlaces de hidrógeno intra-e intermoleculares que lo hacen presentar un arreglo cristalino [22, 23].

A ambos extremos de la cadena de celulosa se encuentran grupos hidroxilos terminales. El del C-1 se comporta como un grupo reductor, mientras que el del C-4 en el otro extremo de la cadena es no reductor. También se encuentran tres grupos OH reactivos en cada unidad de anhidroglucosa (AGU) en las posiciones C-2, C-3 (grupos OH secundarios) y C-6 (grupo OH primario).

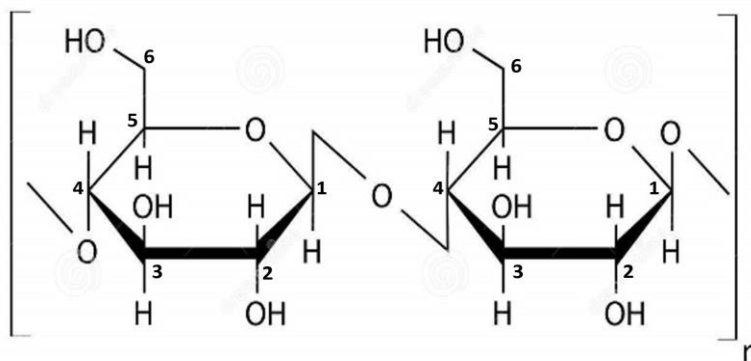


Figura 2.1 Estructura química de la celulosa

De acuerdo con su grado de orden, estas interacciones de enlaces de hidrógeno son responsables de la formación de estructuras superiores que consisten en regiones cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (menos ordenadas), los enlaces H también son responsables de la rigidez y estabilidad del biopolímero, tanto física como químicamente [24].

La celulosa es un polisacárido que presenta polimorfismo, se conocen cuatro principales, I, II, III y IV como se observa en la Figura 2.2 [25]. Celulosa I, también llamada celulosa nativa es sintetizada por la mayoría de los organismos, está dispuesta en estructuras en forma de varilla conocidas como microfibrillas las cuales forman parte del soporte y estructura de sostén de las paredes celulares de las plantas, debido a que es la forma encontrada en la naturaleza, es una mezcla de fases ($I\alpha$ y $I\beta$); $I\alpha$ la producen algas y bacterias, mientras que $I\beta$ es generado principalmente por plantas superiores y tunicados [25]. La celulosa II natural es sintetizada por un número muy limitado de especies, la mayoría de los cuales son bacterias, también se obtiene por mercerización con hidróxido de sodio acuoso de la celulosa I o disolución/regeneración; durante este procedimiento, se reduce significativamente su peso molecular y muestra mayor estabilidad termodinámica; la mayor diferencia es el acomodo de sus átomos, presenta empaquetado antiparalelo, mientras que, la celulosa I lo presenta de forma paralela [25]. La celulosa III se obtiene haciendo reaccionar la I o II con varias aminas (amoníaco líquido o etilendiamina) formando dos polimorfos, de la I surge el polimorfo III_I y de la II surge III_{II} [25].

La celulosa IV se obtiene durante el tratamiento de celulosa III con glicerol a altas temperaturas, si se obtiene a partir de III_I se forma IV_I y de III_{II} surge IV_{II} [25].

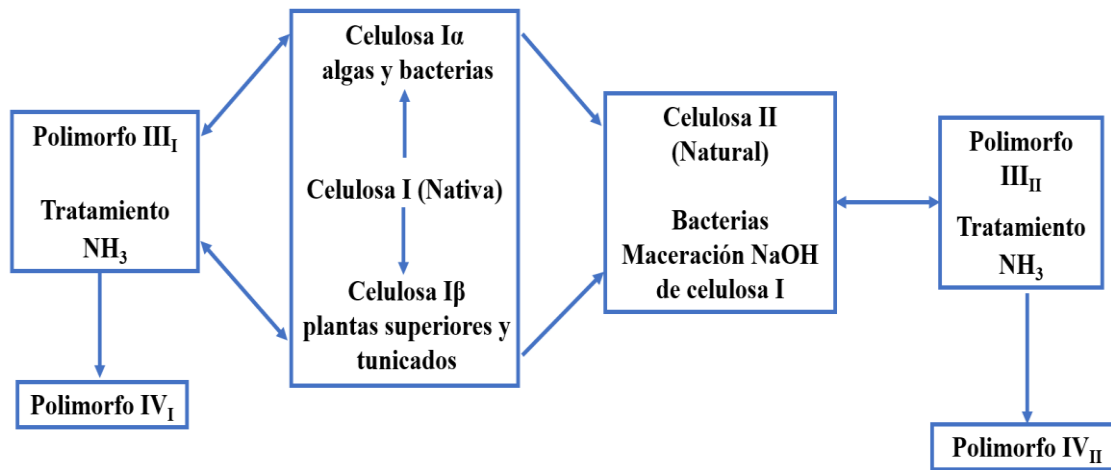


Figura 2.2 Polimorfos de la celulosa

2.1.2 Métodos y procesos para la obtención de celulosa.

Los procesos químicos para la obtención de celulosa consisten en el tratamiento de fibras lignocelulósicas con reactivos alcalinos, ácidos y disolventes orgánicos a altas temperaturas, requiere, también procesos de deslignificación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o clorito de sodio ($NaClO_2$). Los métodos mecánicos provocan cortes transversales de las fibras provocando la extracción de la celulosa. En la Tabla 2.1 se muestran diferentes métodos y procesos para su obtención [26].

A partir de la celulosa, se puede aislar la nanocelulosa, material de tamaño nanométrico con una dimensión menor a 100 nanómetros, ofrece atractivas características físicas y químicas, incluida una gran superficie, excelente resistencia mecánica y un alto grado de modificación [27-29]. La nanocelulosa consta de una región cristalina y una región amorfa que proporcionan la respectiva fuerza y flexibilidad; estas regiones varían en función de los métodos de aislamiento. Como resultado, la nanocelulosa a menudo se estudia para diferentes aplicaciones, que incluyen envases [17, 30], apósitos [31], membranas de filtración [32-34], emulsionantes [20] y refuerzos para polímeros [19].

Tabla 2.1 Métodos y procesos utilizados en el aislamiento de la nanocelulosa.

MECÁNICO	QUÍMICO	BIOLÓGICO
Homogenización	Hidrólisis ácida	Hidrólisis enzimática
Ultrasonido	Alcalina	Bacterias
Molienda	Oxidación	Hongos
Electrohilado	Extracción disolvente	---
Desintegración	Iónico	---
Explosión de vapor	----	---

2.2 Nanocelulosa.

La nanocelulosa se obtiene de la desintegración de la biomasa lignocelulósica (celulosa, lignina y hemicelulosa) como se observa en la Figura 2.3, al ser sometida a procedimientos químicos, mecánicos y biológicos. Dependiendo del método de aislamiento utilizado, la nanocelulosa se divide en 3 tipos (celulosa nanocristalina, fibras de nanocelulosa, nanocelulosa bacteriana) [35].

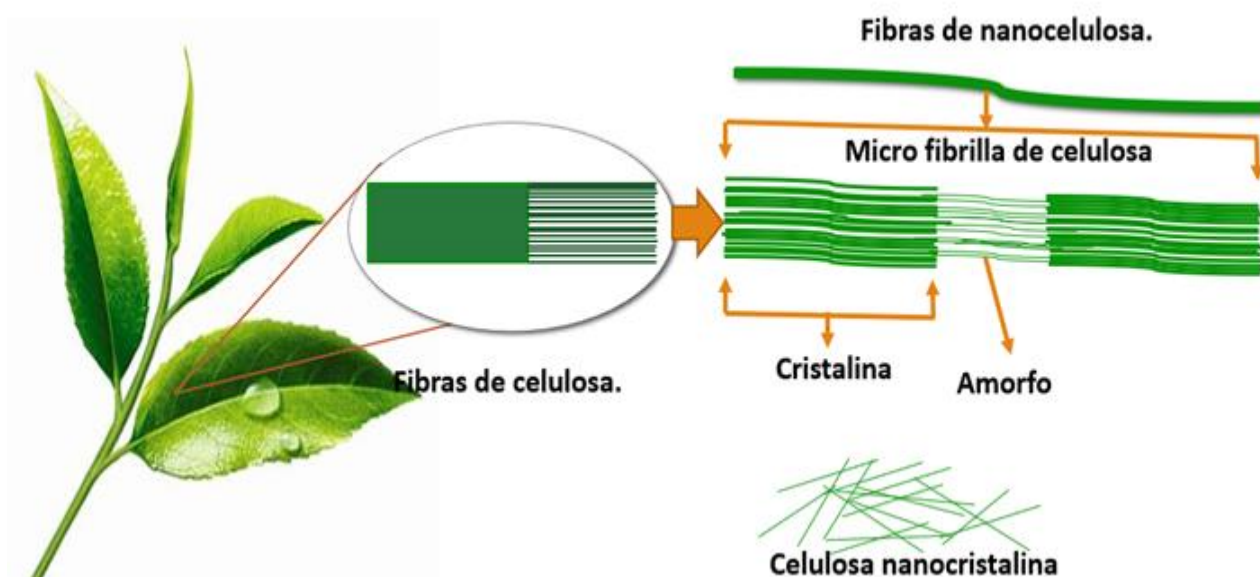


Figura 2.3 Representación esquemática de la nanocelulosa.

2.2.1 Fibras de nanocelulosa (FNC).

Se obtienen a partir de la pulpa de celulosa en dos etapas: una etapa de pretratamiento y una fibrilación mecánica. En general, se homogeniza a alta presión, microfluidización, trituración y ultrasonidos son los principales medios mecánicos para extraer FNC de materiales lignocelulósicos de plantas [21], [36]. Antes del proceso mecánico se requieren pretratamientos de aislamiento para eliminar los componentes no deseados, lignina y hemicelulosa. Los pretratamientos químicos son ácido y alcalinos. La oxidación del radical tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) y el pretratamiento enzimático se practican comúnmente para reducir el consumo de energía y producir fibras de celulosa con diámetro pequeño y distribución de tamaño [37], suelen tener un diámetro de 100 nm, pero una longitud en micrómetros. En comparación con la CNC, tiene una relación de aspecto más alta debido a su forma de cadena larga, gran área de superficie y gran cantidad de grupos hidroxilo para modificación del área superficial [35].

2.2.2 Celulosa nanocristalina (CNC).

Las propiedades finales varían de acuerdo con la materia prima utilizada para su obtención; pero, en general, poseen buenas propiedades mecánicas y gran resistencia a la tensión. Es la parte cristalina, resultante después de eliminar la región amorfa mediante hidrólisis ácida o despolimerización. La región amorfa es una parte desordenada que se puede hidrolizar fácilmente. El ácido sulfúrico, se utiliza comúnmente en hidrólisis, las propiedades dependen en gran medida de las condiciones de reacción de hidrólisis que incluye temperatura, tiempo de reacción y la concentración de ácido [23, 38]. Generalmente posee forma de varilla o forma de aguja y tiene una dimensión relativamente de 1-50 nm de ancho y unos 100 nm de largo. Además, la alta cristalinidad exhibe una gran superficie, así como una excelente estabilidad térmica y alta resistencia [39].

2.2.3 Nanocelulosa bacteriana (NCB).

Es producido por bacterias cuando los sustratos orgánicos (azúcar, glicerol) se polimerizan durante el cultivo [27]; tiene la misma composición química que los otros tipos de nanocelulosa, exhibe mayor pureza, capacidad de retención de agua y cristalinidad, lo que lleva a una excelente resistencia térmica y mecánica [40, 41].

2.3 Fuentes alternas para la extracción de celulosa.

Los residuos agroindustriales son generados durante los diferentes procesos de las materias primas; generalmente, no son reutilizados como subproducto dentro de la cadena de producción, sus características físicas, químicas y biológicas dependen del proceso de transformación y de la materia prima utilizada. Sin embargo, los residuos agroindustriales son materiales lignocelulósicos; es decir, los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina representan sus mayores porcentajes de composición. Estos residuos son generados en grandes cantidades, presentan baja degradación, disposición deficiente depositándose principalmente en áreas a cielo abierto y provocando alteraciones adversas en el medio ambiente. La biomasa lignocelulósica provenientes de residuos agroindustriales representan una alternativa viable de extracción de celulosa, que con ayuda de nuevas tecnologías pueden ser aprovechadas para la transformación de nuevos productos, dentro de las cuales podemos encontrar; bagazo de caña de azúcar (BCA), bagazo de *Aloe vera* (BAV) y pseudotallos de plátano (PTP), residuos generados en grandes cantidades de la producción de azúcar, gel de *Aloe vera* y cosecha de plátano.

2.3.1 Bagazo de caña de azúcar, *Saccharum officinarum* (BCA).

La materia prima principal en la producción de azúcar es *Saccharum officinarum* comúnmente conocida como caña de azúcar, de la cual se extrae el jugo y el residuo que se genera se conoce como bagazo de caña de azúcar (Figura 2.4), subproducto agroindustrial lignocelulósico obtenido durante la extracción de azúcar. Las fibras representan aproximadamente el 30% del peso total en el procesamiento de la caña. Estas fibras están compuestas de aproximadamente 30 a 50% de celulosa, de 20 a 25% de hemicelulosa y 20 a 25% de lignina. Por su abundante disponibilidad se han reportado varias metodologías que utilizan bagazo de caña como materia prima [29, 30, 42, 43]; particularmente, en la generación de energía eléctrica [44], producción de celulosa y papel a base de fermentación [31, 34]. Otros productos obtenidos de este proceso incluyen químicos y metabolitos como alcohol y alcaloides, hongos, alimentos para animales enriquecidos con proteínas y enzimas [45, 46].



Figura 2.4 Planta y bagazo de caña de azúcar *Saccharum officinarum*.

2.3.2 Bagazo de *Aloe vera* (BAV).

El *Aloe vera* o sábila es una planta tropical con hojas lanceoladas que crecen en forma de roseta, las cuales cuentan con espinas que sirven de protección, su estructura está formada por un exocarpio o corteza, la cual está cubierta de una cutícula delgada (Figura 2.5). La corteza representa del 20 al 30% del peso de toda la planta y dicha estructura es de color verde o verde azulado. El parénquima, conocido comúnmente como pulpa o gel se localiza en la parte central de la hoja y representa del 65 al 80% del peso total de la planta, durante el proceso de extracción, la superficie externa de la hoja exocarpio y espinas, son desechadas [47],. Estos residuos pueden ser utilizados para la extracción de materias primas y creación de nuevos productos, como la celulosa para la elaboración de apósitos como hidrogeles.

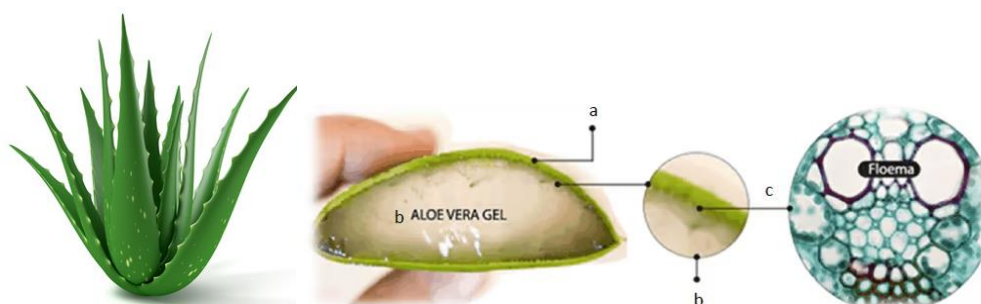


Figura 2.5 Hoja de *Aloe vera*, corte transversal a) corteza, b-c) parénquima.

2.3.3 Pseudotallo de plátano, *Musa paradisiaca* (PTP).

El plátano es una fruta tropical, en la República Mexicana se cultiva en 16 estados, de los cuales Chiapas, Tabasco y Veracruz, son los mayores productores con un 60% de la producción

nacional, de acuerdo con cifras del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) [42]. En el cultivo del plátano solo se aprovecha la fruta, quedando una gran parte de la planta sin utilizar, principalmente el pseudotallo, raquis, hojas y cáscara del fruto, los cuales pueden contener de 63.6 a 68.8% de celulosa, lo que lo hace atractiva como fuente natural para la conversión a nanocelulosa. El pseudotallo (Figura 2.6), es una fuente de fibra natural, utilizado principalmente en la elaboración de artesanías, fibras textiles y fabricación de papel [48], las hojas y raquis se utilizan para la elaboración de harinas, como suplementos para la alimentación animal.

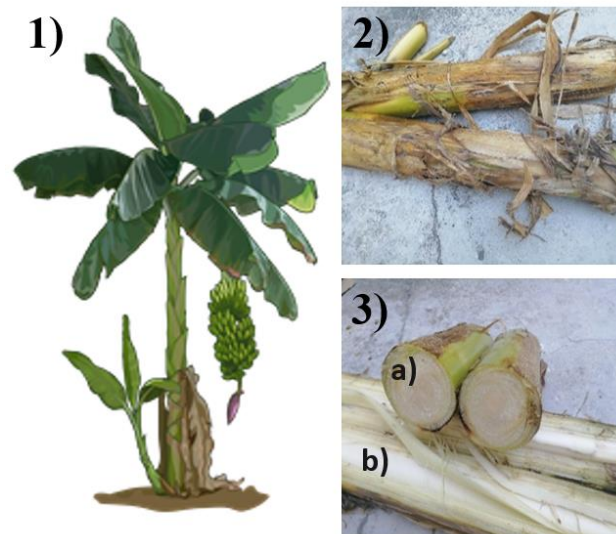


Figura 2.6 1) Planta de plátano, 2) pseudotallo de plátano y 3) pseudotallo de plátano, a) corte transversal y b) corte horizontal.

2.4 Quitosano.

Es un polisacárido producido de la quitina, componente principal del exoesqueleto de artrópodos, es considerado el segundo polímero más abundante de la tierra; debido a sus propiedades no tóxicas, bioactivas, antimicrobianas y biodegradables, se usa ampliamente en la producción de hidrogel [36], es considerado un material muy prometedor en diversas aplicaciones de la industria biomédica [47], administración de fármacos [49], terapia génica [50], terapia contra el cáncer [51]; también, ha sido utilizado en otras aplicaciones como

eliminación de contaminantes en plantas de tratamiento de aguas residuales, en la industria de alimentos y bebidas [52].

Es un copolímero insoluble a pH neutro y básico debido a sus enlaces intra-e intermoleculares formados por puentes de hidrógeno. Su forma cristalina y grupos amino permiten que sea soluble en disoluciones acuosas ácidas, ya que se incrementa la polaridad y las repulsiones electrostáticas. Este compuesto demuestra mayor versatilidad que la celulosa para reacciones químicas, debido a grupos hidroxilos disponibles y a las posibles sustituciones en los sitios activos aminos ubicados en la posición C₂, Figura 2.7.

2.4.1 Composición química.

El quitosano es un producto desacetilado de la quitina, su nivel de desacetilación se encuentra entre el 70 y el 90 % [53, 54], este parámetro resulta fundamental para determinar la solubilidad del polímero, así como sus características biológicas [55, 56], ya que representa la proporción de grupos amino libre (NH₂) capaces de protonarse (NH₃⁺), como se observa en la Figura 2.7, lo cual faculta al quitosano la capacidad de interactuar con otras moléculas cargadas negativamente, como las proteínas [57], presenta propiedades antimicrobianas debido a la carga catiónica de los grupos amino, es capaz de interactuar con la membrana celular bacteriana cargada negativamente [58]; además, el quitosano puede quelarse con los compuestos que rodean a los microorganismos, por lo tanto, retardar la absorción de nutrientes [52], sus cualidades dependen del peso molecular, pureza y la secuencia del contenido de grupos amino y acetamida. El peso molecular medio de la quitina es de 1.03×10^6 a 2.5×10^6 g/gmol; sin embargo, después de la reacción de N-desacetilación, la producción de quitosano disminuye de 1×10^5 a 5×10^5 g/gmol, es un copolímero lineal formado por unidades de glucosamina y en menor medida de N-acetil D-glucosamina unidos por enlaces β 1-4, cuya denominación química, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es 2 amino 2 desoxi, D-glucopiranos (D-glucosamina GlcN) y 2 acetamida- 2 desoxi- D glucopiranos N-acetil glucosamina.

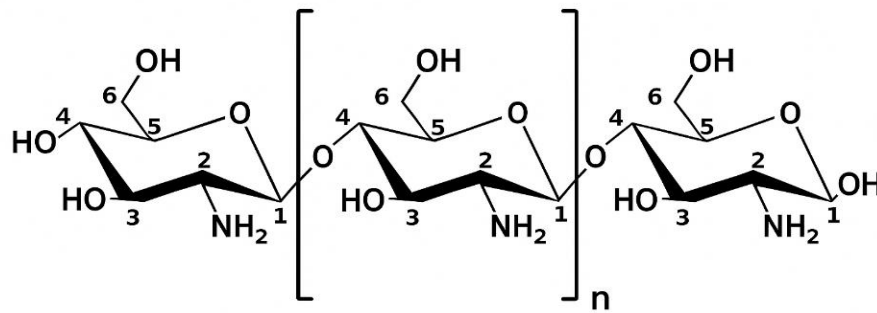


Figura 2.7 Estructura química del quitosano.

Debido a estas características y en dependencia de la aplicación deseada, se requiere que el quitosano se encuentre en un intervalo específico de peso molecular y grado de acetilación. Se encontró que el quitosano de alto peso molecular era más eficiente en la carga de ADN, en comparación con sus oligómeros, para el tratamiento de aguas residuales, se prefiere el quitosano que tiene un mayor grado de desacetilación mayor al 90%, debido al mayor número de grupos amina libre que pueden interactuar en la remoción de contaminantes [59].

2.4.2 Propiedades biológicas.

El quitosano posee un amplio espectro de actividad antimicrobiana, exhibe una eficiencia inhibitoria contra diferentes bacterias y ejerce un efecto antifúngico al suprimir la esporulación y la germinación de esporas.

- **Biocompatibilidad.** Diversos materiales elaborados con quitosano para la rehabilitación de heridas, andamios para ingeniería tisular y agentes hemostáticos entre otros, han demostrado excelentes características funcionales de efectividad, seguridad y compatibilidad. El efecto hemostático del quitosano se debe a la naturaleza policationica de interactuar fácilmente con las células sanguíneas, ya que el plasma rico en plaquetas y eritrocitos tiene carga negativa, esto permite la estimulación, la adherencia y agregación de plaquetas que es esencial para el inicio de la hemostasia; los grupos amino (como poli-N-acetil glucosamina) facilitan la agregación de eritrocitos, aglutinación de proteínas sanguíneas y la activación de plaquetas que facilitan la formación de coágulos de fibrina [60].

- **Mecanismo de acción antifúngico.** Los grupos amino con carga positiva presentes en las unidades de glucosamina del quitosano, interactúan con componentes extracelulares de la pared y membrana celular de los hongos que poseen carga negativa, mediante atracciones electrostáticas. Lo anterior provoca la formación de poros y salida del contenido intracelular (Ca^+ y K^+ , proteínas), produciendo inestabilidad y muerte celular [61]. Sin embargo, también se ha reportado que oligómeros del quitosano se difunden hacia el interior de las hifas e interfieren con componentes esenciales para el crecimiento celular, ocasionan la desorganización del citoplasma, la pérdida del contenido extracelular de esporas y ruptura de vacuolas, *i.e.*, al interactuar con los microorganismos dificulta los procesos fisiológicos normales.
- **Mecanismos de acción antibacterianos.** El mecanismo de acción antibacteriano muestra que al igual que con los hongos interactúa mediante atracciones electrostáticas, con los lipopolisacáridos de la membrana externa de las bacterias gramnegativas, la desestabilizan, alteran su permeabilidad en la pared y membrana interna, favoreciendo la salida de componentes celulares esenciales. En las bacterias grampositivas el quitosano se adhiere a los ácidos teicoicos y lipoteicoicos ubicados en la pared celular, lo que altera la interacción entre ésta y la membrana celular, induciendo la salida de componentes esenciales y el desequilibrio osmótico de la célula [62, 63].

2.5 Plata.

Ha sido utilizada como agente antimicrobiano desde la antigüedad, para prevenir y manejar infecciones en el cuidado de las heridas; como solución de nitrato de plata (AgNO_3) para limpiar heridas; actualmente, como cremas o ungüentos conteniendo compuestos con antibiótico (crema con sulfadiazina de plata, SSD). Hoy en día, la solución de AgNO_3 es menos utilizada; pero la crema con SSD ha tenido un lugar importante en el manejo de las quemaduras, aunque es de corta acción y se requieren varias aplicaciones. Las NPsAg con la combinación de polímeros apropiados, puede disminuir su toxicidad, potenciar su actividad antimicrobiana, además de su sostenibilidad, incrementando la cicatrización de las heridas, con un mejor manejo de los fluidos.

2.6 Nanopartículas de plata.

Las nanopartículas con un intervalo de tamaño de 1 a 100 nm, se pueden usar terapéuticamente, debido a su amplio intervalo de aplicaciones. Las NPsAg son considerados agentes antibacterianos efectivos por su amplio espectro biocida inhibitorio de diversos microorganismos [64], puede liberar continuamente iones, debido a la atracción electrostática y afinidad por las proteínas de con alto contenido de azufre, pueden adherirse a la pared celular y la membrana citoplasmática, cambiar la permeabilidad y provocar su ruptura, después de su absorción pueden desencadenar diferentes tipos de reacciones; se unen al ADN bacteriano evitando su replicación, inactivan enzimas metabólicas de las cadenas transportadoras de electrones, lo cual desencadena la inactivación de la bacteria.

2.6.1 Síntesis de nanopartículas de plata.

Se han desarrollado diversos métodos de fabricación de NPsAg, su calidad depende en gran medida del método de síntesis para su obtención como se observa en la Figura 2.8. Las diferentes rutas de síntesis de las NPs conducen a tamaños variables, morfología e incluso estabilidad, en general estos métodos se pueden clasificar en tres grandes categorías: síntesis física, química y verde.

- **Síntesis física.**

Se utilizan técnicas descendentes (top-down), consiste en la división de material sólido hasta llegar al tamaño nanométrico; usualmente, se usan métodos físicos como: molienda o desgaste, enfriamiento repetido y fotolitografía, evaporación/condensación y ablación con láser son las principales técnicas físicas para obtener NPsAg a partir de muestras de metal.

- **Síntesis química.**

Se utilizan técnicas ascendentes (bottom-up), donde se fabrican NPs con la capacidad de autoensamblarse o autoorganizarse a través de la condensación de átomos en fase acuosa o en solución, las moléculas se autoensamblan espontáneamente, sobre cambios controlados de pH, concentración de un soluto en específico o la aplicación de un campo eléctrico, los mecanismos físicos que ayudan a que las estructuras estén bien organizadas, se deben a la termodinámica e

interacciones moleculares, hidrofóbicas/hidrofílicas, enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals que buscan minimizar los estados de energía en las diferentes configuraciones moleculares. Las técnicas ascendentes son más frecuentes en la de síntesis de NPsAg, utilizando para ello sal de plata, reductores y un estabilizante o agentes de terminación para controlar su crecimiento. El nitrato de plata es frecuentemente utilizado para la síntesis de NPsAg, debido a su bajo costo y estabilidad química comparada con otras sales disponibles. Los estabilizantes incluyen surfactantes y ligandos o polímeros como polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polimetilmetacrilato, entre otros [65].

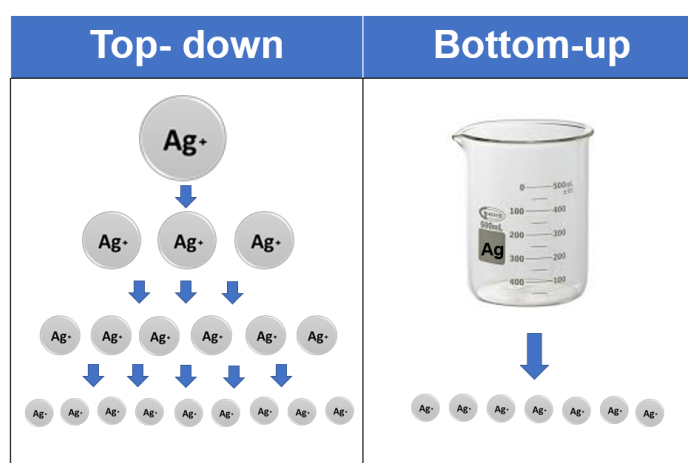


Figura 2.8 Métodos de síntesis de NPsAg.

- **Síntesis verde.**

Son métodos amigables con el medio ambiente, la producción de NPs tradicionales utiliza materiales tóxicos con el medio ambiente y limitan sus aplicaciones en las áreas de medicina [66]. Esta síntesis es una técnica alternativa de biorreducción de material nanoparticulado con materiales metálicos como la plata y el oro, mediante sistemas biológicos como agentes reductores para reemplazar los agentes químicos: plantas y algas [67, 68], bacterias [69], levaduras, virus [70] y células humanas.

Se han desarrollado diferentes estrategias utilizando plantas con poder antioxidante para la síntesis de las nanopartículas, como se muestra en la Figura 2.9, algunas usan sales metálicas (ejemplo, nitrato de plata) u óxidos metálicos (ejemplo, óxido de titanio), la forma más directa

es utilizando extracto acuoso, los cuales contienen uno o más ingredientes activos de una planta específica (proteínas, péptidos y carbohidratos). El uso de extractos de plantas para sintetizar nanopartículas es el método más rápido.

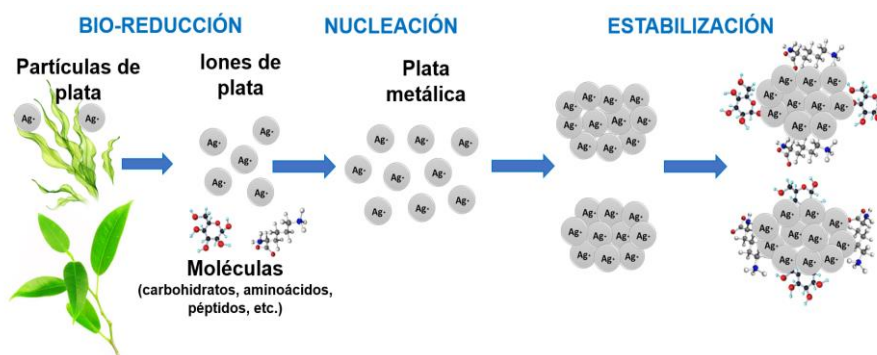


Figura 2.9 Proceso de síntesis verde de nanopartículas de plata.

2.7 Mecanismos de acción antimicrobianos.

2.7.1 Adherencia de las NPsAg en la pared y membrana celular bacteriana.

La atracción electrostática entre la carga positiva de las NPsAg y la carga negativa de la membrana celular de las bacterias, permite la adherencia a la pared celular, membrana citoplasmática [71]. Los iones de plata forman poros en la membrana bacteriana, al interactuar con el citoplasma producen contracciones, desprendimiento de la membrana y ruptura de la pared celular de la bacteria [72]. El exceso de nanopartículas dentro de la membrana celular puede causar su desnaturalización, liberación de lipopolisacáridos, pérdida de contenido celular como iones, proteínas, azúcares reductores y reservas de energía celular (adenosín trifosfato, ATP). También existe interacción de las NPsAg con las proteínas que contienen azufre, lo que provoca cambios irreversibles en la estructura, este mecanismo de acción es más eficiente en las bacterias gramnegativas, ya que son más susceptibles debido a la diferencia en la organización de un componente clave de la membrana celular el peptidoglicano (Figura 2.10) en las bacterias gramnegativas oscila entre 3-4 nm [73]. En las bacterias grampositivas la pared celular se compone de una capa de peptidoglicano con carga negativa y 30 nm de espesor, esta capa es más gruesa, su carga negativa promueve la adherencia de iones de plata; sin embargo,

esta pared impide la acción de estos iones, las gramnegativas son más susceptibles a los iones de plata, debido a la pared celular menos gruesa, menos peptidoglicano, además contienen lipopolisacáridos en la membrana celular y la carga negativa de los lipopolisacáridos promueve la adherencia de NPsAg lo que la hace más susceptible.

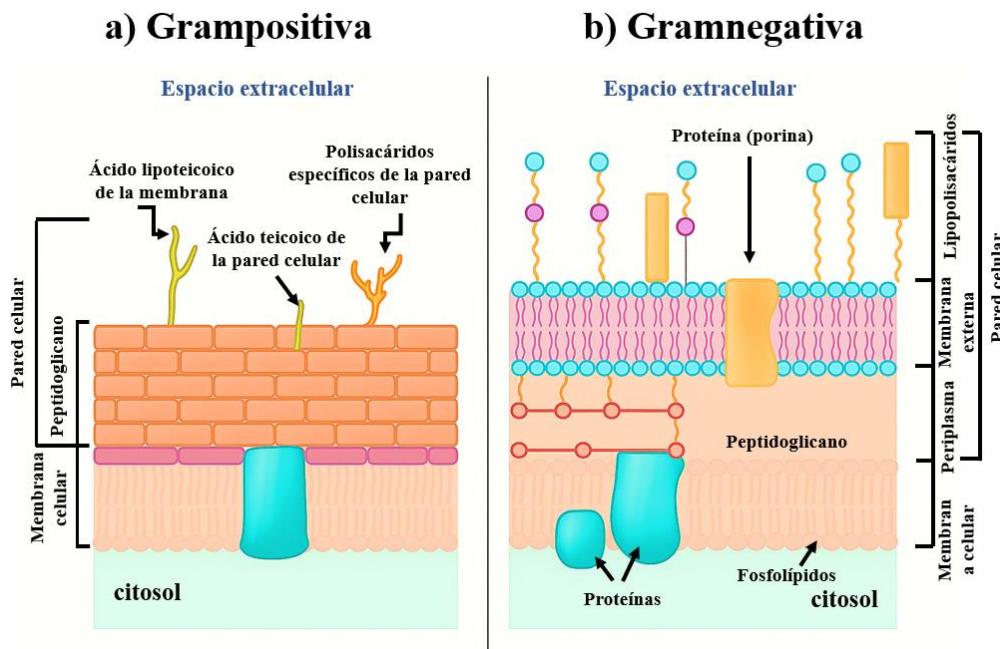


Figura 2.10 Membrana celular de bacterias a) grampositivas, b) gramnegativas.

2.7.2 Penetración de las NPsAg dentro de la célula y desestabilización de estructuras intracelulares y biomoléculas.

Cuando las nanopartículas de plata han penetrado la membrana celular, pueden afectar el funcionamiento celular vital, causar el rompimiento de orgánulos, lisis celular o afectar el funcionamiento vital, atacando moléculas como proteínas, lípidos y ADN [74, 75], estas interacciones se pueden observar en la Figura 2.11.

Proteínas. Las NPsAg penetran la membrana de las bacterias a través de canales iónicos, éstas desnaturalizan el ribosoma suprimiendo proteínas esenciales para la supervivencia de la bacteria, impidiendo la transducción de proteínas, también forman un enlace estable de S-Ag con los grupos tiol de las proteínas desactivadas [76].

Azúcar. Las NPsAg al interactuar con la enzima fosfomanosa isomerasa inactivan y bloquean el metabolismo del azúcar, función de gran importancia en la vía glucolítica.

ADN. La interacción de los iones de las NPsAg con el azufre y el fósforo del ADN, causa problemas de replicación, en las cadenas antiparalelas del ADN; el ión Ag^+ se puede intercalar entre los puentes de hidrógeno de los pares de bases de purina y pirimida, las cuales bloquean la transcripción de genes y eventualmente la división y reproducción celular [77].

2.7.3 Toxicidad y estrés oxidativo celular causado por NPsAg.

Las NPsAg tienen la capacidad de producir estrés oxidativo en las células, los iones de Ag^+ liberados pueden causar un efecto tóxico; éstos interactúan con proteínas de la cadena respiratoria interrumpiendo la reducción intracelular de O_2 [78, 79]. La cantidad excesiva de radicales libres causa daño directo a la membrana mitocondrial y muerte celular.

2.7.4 Modulación de vías de transducción de señales

Las NPsAg tienen la capacidad de participar en la transducción de señales bacterianas, las cuales afectan la fosforilación de sustratos de proteínas; también desfosforilan residuos de tirosina en proteínas, lo que puede producir la inhibición del crecimiento bacteriano y apoptosis [80].

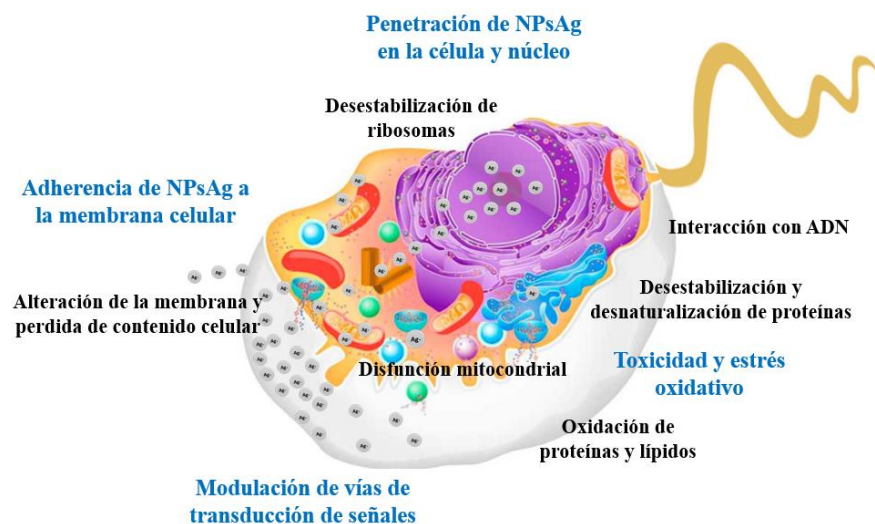


Figura 2.11 Mecanismos de acción de las NPsAg en las bacterias [81].

2.8 Hidrogeles.

El hidrogel (HDG), es una red tridimensional (3D) de polímero hidrofílico, puede retener grandes cantidades de agua o nutrientes durante más tiempo, son insolubles, higroscópicos, blandos y elásticos. Presentan propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad, su naturaleza rica en agua hace que los hidrogeles sean similares a los tejidos biológicos, por lo que son potencialmente adecuados para su uso como biomateriales, incluyendo dispositivos de vestimenta, robótica blanda y materiales alternativos para diversos tejidos biológicos [82]. La red estructural de los hidrogeles se construye a partir de grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), amida (-CONH₂) y sulfónico (SO₃H) [1].

Son materiales blandos compuestos de cadenas poliméricas que se reticulan física o químicamente para formar redes poliméricas 3D, que se hinchan como resultado de la encapsulación de grandes volúmenes de agua [83], es capaz de absorber alrededor de mil veces su peso deshidratado en fluidos biológicos o agua, capaz de hincharse cuando entra en contacto con soluciones acuosas [84], la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles (HDG), aumenta con grupos funcionales hidrófilos que se unen a las cadenas poliméricas, la nula susceptibilidad a la disolución es esencial para diversos usos biomédicos que requieren una gran proximidad con los tejidos vivos debido a su similitud. Esto se atribuye en parte a una composición, flexibilidad y suavidad inherentemente elevadas del agua, sus propiedades se pueden mejorar con la inclusión de nanopartículas o nanomateriales.

2.8.1 Clasificación.

Los hidrogeles naturales y sintéticos, se clasifican considerando los materiales utilizados durante su síntesis y su estructura química; también, pueden ser clasificados en dependencia de la carga eléctrica de la cadena reticulada: no iónico o neutro, iónico y anfóteros. Debido al tipo de reticulación, se clasifican en física y química; en la física, la red se conforma por enredamientos moleculares e interacciones fisicoquímicas como interacciones hidrófobas, condensación de cargas eléctricas, enlaces de hidrógeno, estereo-acomplejamientos, o química supramolecular. La química, consiste en redes entrecruzadas covalentemente, no son homogéneos; generalmente, contienen regiones de alta densidad de entrecruzamiento y bajo grado de hinchamiento (aglomerados o clúster), dispersas en las regiones de baja densidad de

entrecruzamiento y alto índice de hinchamiento. Normalmente, la presencia de clústeres se debe a la agregación hidrófoba del agente entrecruzante. En algunos casos, dependiendo de la composición, del disolvente, la temperatura y la concentración de sólidos durante la gelación, puede ocurrir separación de fases formándose macroporos.

También pueden ser clasificados en base a su composición monomérica basada en métodos de preparación.

- **Hidrogeles copoliméricos.** Se forman de un agente entrecruzante o de reticulación, dos o más monómeros que pueden polimerizarse formando cadenas de composición aleatoria o formando bloques, dependiendo de la reactividad de los monómeros y demás condiciones de reacción.
- **Hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN).** Se forman mediante la polimerización y reticulación de un monómero en presencia de un polímero ya formado; de esta manera, el polímero queda ocluido en la red tridimensional del hidrogel, mejora las propiedades mecánicas e incorpora propiedades del polímero en el material final.

2.8.2 Apósitos de hidrogel.

Los hidrogeles se han desarrollado para diversas aplicaciones, en la industria farmacéutica se están desarrollando para la liberación de fármacos, ingeniería de tejidos y apósitos [85, 86]. La función principal es la de proteger la herida del medio externo, prevenir la proliferación de organismos patógenos, así como evitar infecciones.

2.9 Reticulante o agente entrecruzante.

El reticulante o agente entrecruzante se puede definir como material que puede interconectar moléculas y mejorar las propiedades de los hidrogeles, observar la Figura 2.12. La reticulación es el paso más crítico en la preparación de hidrogel, para mantener la estructura 3D y mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los hidrogeles. Hay tres tipos de técnicas de reticulación, físicas, químicas y de polimerización, para producir hidrogeles a partir de celulosa y sus derivados.

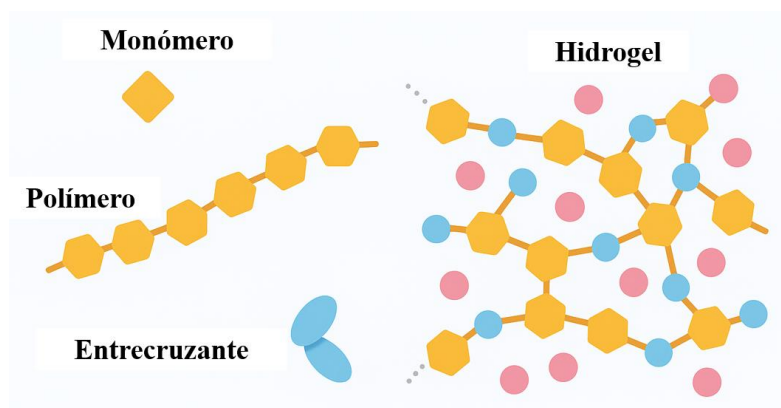


Figura 2.12 Representación esquemática del agente entrecruzante o reticulante en los hidrogeles.

2.9.1 Agente reticulante, ácido cítrico.

El ácido cítrico (AC) se ha utilizado como agente de reticulación debido a que es económico, no tóxico, hidrófilo y es un orgánico natural con 3 grupos OH que pueden formar una red en la mayoría de las preparaciones de hidrogel, mejora la resistencia a la tracción, la estabilidad térmica y las propiedades de barrera para que la red de hidrogel se entrecruce fuertemente [87]. Se utiliza ampliamente en la formación de hidrogeles de celulosa para mejorar sus propiedades, además de que es considerado como un reticulante de fácil manejo a temperatura ambiente [87]. Este material orgánico está aprobado por la Asociación de Drogas y Alimentos (FDA), como un agente de reticulación seguro y como un material vitamínico de consumo, también se conoce habitualmente como aditivo alimentario, utilizado en materiales que entran en contacto con los alimentos, ablandamiento del agua, anticoagulantes, tejidos antivirales y productos de limpieza [88-90].

2.10 Piel.

La piel es el órgano más grande del cuerpo, representa aproximadamente el 15% de la masa del cuerpo humano, su función principal es servir como barrera protectora contra agentes biológicos, químicos, así como prevenir la evaporación excesiva agua y moderar la temperatura

del cuerpo [91], desempeña papeles vitales como funciones protectoras termorreguladoras, sensoriales, inmunológicas y en el equilibrio de fluidos corporales.

2.10.1 Características generales de la piel.

La piel está compuesta por varios tipos de células, como queratinocitos, fibroblastos y melanocitos que se organizan en tres capas, como se ve en la Figura 2.13.

- **Epidermis.** Constituye la capa externa de la piel, contiene de 15 a 20 capas de queratinocitos, es la principal barrera para proteger al cuerpo de la deshidratación y las agresiones externas como, microorganismos patógenos, radiación UV, se le relaciona patológicamente con lesiones cutáneas, sensibilidad cutánea, psoriasis, esclerodermia, pigmentación y otros trastornos en la piel.
- **Dermis.** Es la capa media de la piel, se compone de 2 capas, la capa inferior o estrato reticular y la capa superior o estrato capilar, sus principales componentes son el colágeno y la elastina, tejidos conectivos que confieren fuerza y flexibilidad y son los componentes vitales de la piel sana, de aspecto juvenil. Estas fibras están impregnadas de una sustancia de tipo gel (que contiene ácido hialurónico), que posee una gran capacidad para retener agua y contribuir a mantener el volumen de la piel. Su textura gruesa y firme ayuda a amortiguar los golpes externos, cuando llega a ocurrir algún daño, contiene tejidos conectivos como fibroblastos y mastocitos que curan las heridas, es rica en vasos sanguíneos que nutren la epidermis mientras eliminan los desechos, contiene glándulas sebáceas, que liberan sebo o aceite en la superficie de la piel y las glándulas sudoríparas, liberan agua y ácido láctico en la superficie de la piel, estos líquidos se combinan entre sí para formar la película hidrolipídica, vasos linfáticos, receptores sensoriales, raíces pilosas y el extremo bulboso del tallo capilar, donde se desarrolla el cabello.
- **Hipodermis (tejido subcutáneo).** Es la capa interna de la piel que almacena energía mientras sirve de almohadilla y aislante del cuerpo. Se compone principalmente de células adiposas (adipocitos), agregadas entre sí en grupos de tipo almohadilla, el número de células adiposas que contiene el subcutis difiere en las distintas partes del cuerpo y fibras especiales de colágeno (llamado septos tisulares o límites), que son el

tejido conectivo suelto y esponjoso que mantiene juntas a las células de grasa y vasos sanguíneos.

La piel cambia en las diferentes partes del cuerpo, durante el periodo de vida de una persona y de un sexo a otro.

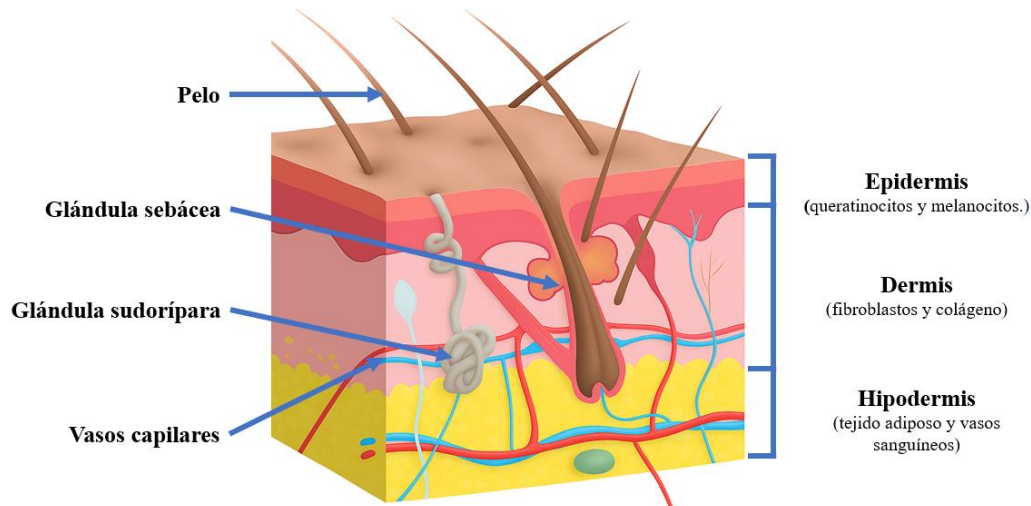


Figura 2.13 Representación esquemática de las capas de la piel.

2.10.2 Heridas en la piel.

La alteración de la integridad o mal funcionamiento del tejido de la piel se denomina herida [92, 93], son causadas por traumatismos o quemaduras, reducen drásticamente la calidad de vida de los pacientes (Tabla 2.2). La cicatrización de las heridas es un proceso dinámico e interactivo que involucra 4 fases, como se muestra en la Figura 2.14, coagulación y hemostasia, inflamación, proliferación y remodelación con formación de tejido cicatricial.

Tabla 2.2 Clasificación de las heridas.

HERIDAS		
Agente físico	Agente químico	Agente biológico
Cortes, quemaduras y golpes	Ácidos	Bacterias, quemaduras y hongos

- **Coagulación (hemostasia).** Esta etapa comienza inmediatamente después de presentarse la lesión, su objetivo es detener la hemorragia y bloquear el drenaje del fluido sanguíneo. Durante este proceso, las plaquetas entran en contacto con el colágeno, lo que da como resultado la activación y la agregación. Una enzima llamada “trombina”, se encuentra en el centro e inicia la formación de una malla de fibrina, fortaleciendo los grupos de plaquetas para formar un coágulo estable.
- **Inflamación (fase defensiva).** Esta etapa dura de 4 a 6 días, puede presentar edema, eritema, calor y dolor. Se enfoca en destruir bacterias y eliminar residuos, se prepara el lecho de la herida para el crecimiento de tejido nuevo, los glóbulos blancos (neutrófilos), ingresan a la herida para destruir bacterias y eliminar agentes nocivos, mediante fagocitosis, liberan sustancias tóxicas, una vez realizada su función entran en apoptosis y son eliminados de la superficie, cuando éstos desaparecen, las células macrófagas, llegan para continuar limpiando los agentes nocivos. Estas células secretan factores de crecimiento y proteínas que atraen células del sistema inmune a la herida para facilitar la reparación tisular; finalmente, llegan los linfocitos, los cuales se cree que regulan la función de reparación del tejido, a través de la producción de matriz extracelular y remodelación de colágeno. Esta fase se mantendrá activa hasta el punto que se asegure que el tejido no presente riesgo de infección o elementos de deshecho.
- **Proliferación.** Esta etapa dura de 4 a 24 días aproximadamente, presenta 3 fases.
 - Regeneración del tejido de la herida.** El tejido de granulación de color rojo intenso y brillante llena el lecho de la herida de tejido conjuntivo y forma nuevos vasos sanguíneos.
 - Contracción los márgenes de la herida.** Los márgenes de la herida se contraen y tiran hacia el centro de la herida.
 - Cubrir la herida, epitelización.** Las células epiteliales surgen del lecho o los márgenes de la herida y comienzan a migrar saltando a través del lecho de la herida hasta que la herida se cubre con epitelio.

- **Remodelación de herida o maduración.** Durante la fase de maduración, el nuevo tejido gana fuerza y flexibilidad lentamente. Aquí, las fibras de colágeno se reorganizan, el tejido se regenera y madura, hay un aumento general en la resistencia a la tracción (aunque la fuerza máxima está limitada al 80% de la resistencia previa a la herida). La fase de maduración varía mucho de una herida a otra, suele durar de 21 días a dos años. El proceso de cicatrización es notable y complejo, también es susceptible de interrupciones debido a factores locales y sistémicos, que incluyen humedad, infección y maceración (local); edad, estado nutricional, tipo de cuerpo (sistémico). Cuando se establece el ambiente de cicatrización correcto, el cuerpo trabaja para sanar y reemplazar el tejido desvitalizado.

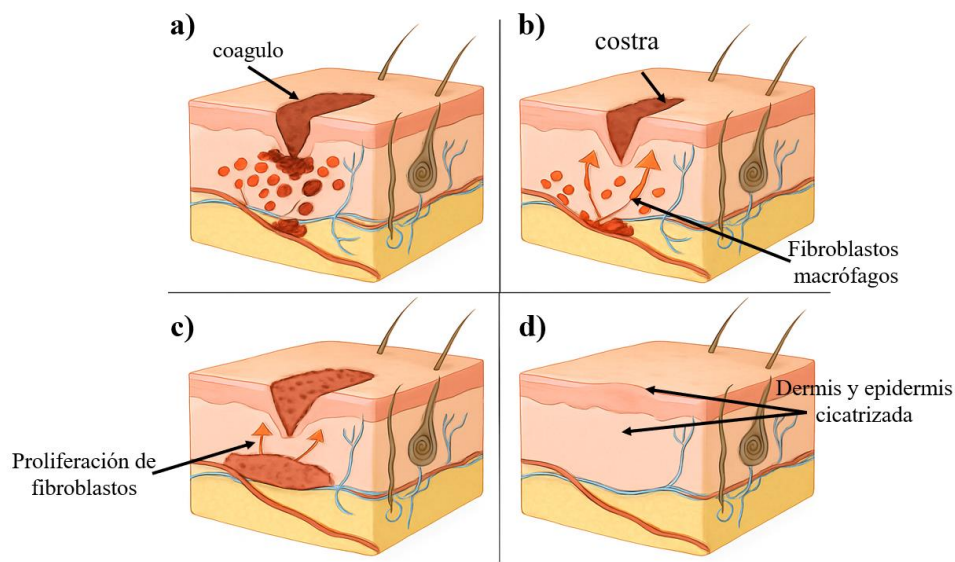


Figura 2.14 Etapas de cicatrización de la herida, a) coagulación, b) inflamación c) proliferación y d) Remodelación [86].

2.10.3 Infecciones en la herida.

Cuando la epidermis se lesiona, la piel perderá el efecto protector más básico, la infección microbiana en el sitio de la herida prolongará severamente el proceso de curación, las heridas crónicas no tratadas de manera efectiva son fácilmente colonizadas por organismos patógenos como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis*, causando finalmente una cicatriz no funcional.

3. Estado del Arte

La preocupación por el medio ambiente y la generación de nuevos materiales con mejores propiedades en el ámbito de la biomedicina, ha reforzado la tendencia de reemplazar los hidrogeles sintéticos, por alternativas más ecológicas. Los hidrogeles obtenidos de biomasa lignocelulósica los convierten en apósitos ideales para el tratamiento de heridas en la piel, como sistemas utilizados en la cicatrización de heridas debido a su capacidad de ajuste del tamaño de poro, el cual controla la humedad, la proliferación y la migración celular en la herida [87], el uso de nanofibras de celulosa (CNF) obtenido de diferentes fuentes de biomasa es realmente atractivo, debido a su excelente biocompatibilidad y estructura rígida [94]. La celulosa bacteriana (CB), presenta alta bioactividad en el tejido epitelial, promueve la migración de células epiteliales y fibroblásticas que conduce a la aceleración de la formación de tejido cicatricial [95]. También, muestran una alta capacidad de exudado, mantenimiento eficaz de la humedad y nula toxicidad.

D. Park y col. desarrollaron un hidrogel híbrido de poliacrilamida (PAM) y nanofibras de celulosa bacteriana (NFCB), lograron obtener diferentes niveles de asociaciones interfibrilares y mayor cinética de hinchamiento, estos hidrogeles controlaron con éxito la liberación sostenida de fármacos a demanda en respuesta a estimulaciones mecánicas aplicadas y se estimó que también puede aplicarse como parches de piel artificial con una excelente biocompatibilidad y propiedades mecánicas [96].

El uso de nanocelulosa bacteriana (CB) obtenida del cultivo de *Komagataeibacter xylinus* con quitosano (CH) y sulfadiazina de plata, con glutaraldehído como reticulante para la obtención de hidrogel proporciona propiedades antibacterianas demostrando que son más efectivos contra bacterias grampositivas que contra gramnegativas y sugieren que el posible mecanismo del efecto antibacteriano del hidrogel, puede deberse al contacto directo e interacción entre las partículas de plata [97].

También se desarrolló un hidrogel al cultivar *Acetobacter xylinum* para obtener celulosa bacteriana (CB); posteriormente, prepararon hidrogeles compuestos acetato de polivinilo/ celulosa bacteriana y acetato de polivinilo/ celulosa bacteriana NPsAg. Proporcionaron un nuevo método para la preparación de apósitos para heridas, compuesto de celulosa bacteriana con nanopartículas de plata. El proceso especial de preparación y las características estructurales le confieren alta porosidad, propiedades mecánicas, absorción de agua y capacidad de retención al hidrogel. Estas propiedades aseguraron la adherencia a la superficie en heridas adaptada a varios movimientos del cuerpo, absorben el exudado, mantienen el ambiente húmedo, proporcionaron mejores condiciones ambientales para la cicatrización de la herida y presenta efectividad antibacteriana frente a bacterias gramnegativas (*E. coli*) y grampositivas (*S. aureus*), además la inclusión de NPsAg promueve el crecimiento y desarrollo de nuevos vasos sanguíneos y acelerará significativamente la cicatrización de heridas [98].

Otra fuente de celulosa es el papel filtro y etanol como disolvente, en la preparación de geles de celulosa (alcogeles), este proceso conduce a hebras de red más dispersas y rectas de alcogeles de celulosa; se atribuyeron mejores propiedades mecánicas, obtuvieron una tensión de fractura cercana al nivel del tendón de Aquiles en el cuerpo humano, proporcionaron una estrategia simple para mejorar y modular el rendimiento mecánico de los materiales biopoliméricos controlando la disposición de las fibrillas [99].

Una estrategia novedosa en la reticulación de fibras de nanocelulosa en el diseño de hidrogeles es el uso de un hidrocoloide natural como el ácido cítrico, la unión de las cadenas con estructuras químicas similares favorece la formación de nuevas reticulaciones, ya que también cuenta con grupos hidroxilo y carbonilo, estos entrelazamientos de cadenas de polisacáridos conducen a conjuntos supramoleculares en forma de geles reticulados físicos [87]. A través de estas interacciones intermoleculares que probablemente se asocian, se puede generar una red 3D compleja que conduce a propiedades del material adaptables a aplicaciones biomédicas específicas, la red es altamente porosa (con entrelazamientos de nanocelulosa dentro de matrices hidrocoloidales), exhibe una mejor semejanza estructural y funcional con el tejido vivo, en comparación con los hidrogeles ionotrópicos clásicos. Son

biocompatibles, genera una respuesta celular mejorada y puede alcanzar las propiedades obligatorias buscadas en la medicina de regeneración [87].

Qianmin Ou *et al.* [100] prepararon hidrogeles híbridos de metacrilato de gelatina y nanotubos de halloysita con plata, que proporcionaron un entorno similar a la matriz extracelular natural. La plata desempeñó un fuerte papel antiinfeccioso, los nanotubos de halloysita proporcionaron una nanoestructura especial para la regulación inmunitaria ósea y promovieron una fuerte adsorción electrostática entre los hidrogeles y los iones de nanoplata lo cual resultó en un antibacteriano sostenido de amplio espectro, estos hidrogeles mostraron una importante regulación de la inmunidad ósea y propiedades antibacterianas, por lo que pueden aliviar el entorno inflamatorio y prevenir la infección bacteriana.

La información recopilada de la literatura confirma las propiedades biológicas y químicas de los diferentes materiales a utilizar en la preparación de hidrogeles, se han mencionado las características y estudios relevantes de las propiedades que la celulosa puede brindar en su preparación; mejorar sus propiedades de distribución, tamaño y tipo de porosidad, propiedades mecánicas, absorción de agua y capacidad de retención. Al incorporar NPsAg y quitosano, estos interactúan directamente con microorganismos patógenos, bacterias, hongos, mohos y levaduras, presentando propiedades antimicrobianas, minimizando la proliferación de microorganismos oportunistas, lo cual lo convierte en un material atractivo en áreas de medicina. Es por eso que en este trabajo de investigación se sintetizan apósitos de hidrogel de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata, con propiedades antimicrobianas, obtenida de residuos lignocelulósicos agroindustriales, evaluando los parámetros de síntesis, la capacidad de absorción, retención de fluidos e inhibición de microorganismos

4. Metodología

La síntesis de hidrogeles de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata, es un proceso que requiere de 3 etapas principales: la primera etapa, extracción de nanocelulosa; segunda etapa, síntesis de nanopartículas de plata y la tercera, síntesis de hidrogeles.

Etapla 1. El aprovechamiento de biomasas y su conversión en subproductos para la extracción de celulosa requiere de diferentes tratamientos esenciales y específicos para cada residuo, ya que sus componentes biológicos, físicos y químicos dependerán de la especie y procesos de generación. En este estudio la extracción de celulosa y conversión a nanocelulosa requiere de diversos procesos que incluyen recolección y pretratamiento de residuos, extracción de celulosa y conversión a nanocelulosa, los cuales requieren de diversas caracterizaciones, para conocer sus propiedades químicas.

Etapla 2. Mediante una síntesis verde, se obtendrán nanopartículas de plata, mediante técnicas de caracterización se evaluará la síntesis propuesta y el potencial microbiológico de la plata obtenida a escala nanométrica, así como su interacción con el extracto acuoso.

Etapla 3. Síntesis de hidrogeles, en esta etapa se obtendrá el producto final con potencial aplicación médica, este hidrogel estará sintetizado con celulosa y quitosano funcionalizado con NPsAg y se evaluará sus propiedades químicas y biológicas en el combate de microorganismos. De esta manera se obtendrá un hidrogel de nanocelulosa obtenida de residuos con propiedades antimicrobianas conferidas por las nanopartículas de plata.

4.1 Recolección y pretratamiento de residuos agroindustriales.

Los residuos agroindustriales utilizados durante este proyecto de investigación son los siguientes:

Bagazo de caña de azúcar (BCA). Residuo generado durante el proceso de molienda de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), de la cual se extrae su jugo para la obtención de azúcar, este bagazo fue donado por el Ingenio azucarero Pánuco, SAPI de C.V. del estado de Veracruz y pertenece a la zafra 2021-2022. Se lava con agua corriente para eliminar impurezas que pueda contener durante el proceso de molienda, posteriormente se seca a 90 °C durante 48 horas.

Bagazo de *Aloe vera* (BAV). Este sobrante, exocarpio, corteza de hoja o bagazo de *Aloe vera*, es generado de la planta de sábila (*Aloe vera*), se obtuvo de la recolección de plantas de la zona sur de Tamaulipas, las hojas se lavan y se realiza un corte inferior, se deja reposar durante un periodo de 10 horas para eliminar la aloína; después, se extrae el gel de *Aloe vera* y se obtiene el exocarpio con espinas, se lava para eliminar el exceso de gel residual, se tritura en una licuadora convencional y se seca a 90 °C durante 24 horas.

Pseudotallo de plátano (PTP). El pseudotallo de plátano (*Musa paradisiaca*) se genera después del corte de la fruta, se limpia, lava y corta, en este residuo se usaron 2 procedimientos para secarlo, en el primero se corta en cuadros pequeños de 1 a 3 cm² aproximadamente, se seca a 50 °C por 24 horas; en el segundo se corta en trozos y se tritura en una licuadora convencional y se seca a 105 °C durante 48 horas.

Después de lavar y secar cada una de las fibras se obtiene mediante un proceso de molienda un tamaño de partícula de 500 µm, en cada una de las biomásas. BCA, BAV y PTP, utilizando un molino FOSS Cyclotec CT 293 (Figura 4.1.).



Figura 4.1 Molino Foss cyclotec CT-293.

4.1.1 Caracterizaciones de la biomasa.

Debido al origen de estas biomásas, contiene diferentes compuestos, lignina, celulosa, hemicelulosa, pigmentos y azúcares entre otros. Por lo que requieren ser analizados antes de los tratamientos para comprobar las diferencias que puedan existir en cada uno de ellos, las técnicas a utilizar son FTIR, DRX, MEB y DLS.

4.2 Extracción de celulosa.

Para obtener celulosa de los residuos agroindustriales es necesario eliminar compuestos no deseados; extraíbles, hemicelulosa y lignina.

- **Extraíbles.** Mediante extracción sólido-líquido con un equipo Soxhlet, se extraen por reflujo constante los compuestos orgánicos no deseados (grasas, vitaminas liposolubles, clorofila, pigmentos y azúcares residuales); durante este procedimiento se pesan 10.0 g de biomasa obtenida de residuos lignocelulósicos BAV, PTP y BCA, se depositan en un dedal de celulosa y se añaden a un matraz que contiene 200 mL de una disolución de tolueno (Marca Fermont, 99.5% de pureza) y etanol (Marca Fermont, 99.9% de pureza) en una proporción de 1:1, se calienta a 110 °C durante 8 horas; después se lavan las fibras para eliminar los compuestos residuales y se secan a 60 °C.

- **Deslignificación.** Durante el proceso de deslignificación se pesan 3.0 g de fibras previamente tratadas en un equipo Soxhlet, se comienza el proceso de deslignificación con agitación magnética constante, utilizando 100 mL de una disolución de clorito de sodio al 2% peso (Sigma Aldrich, 80% de pureza) y 1 mL de ácido acético glacial (Marca Sigma Aldrich, 99.8 % de pureza) a una temperatura de 60 °C, con un tiempo de reacción de 2 horas, durante este proceso se observa el cambio de color característico de las fibras a un color blanco, este cambio de coloración se debe a la separación del subproducto holocelulosa. Se lavan las fibras y secan a 60 °C. La holocelulosa es reconocida como una mezcla de hemicelulosa y celulosa; por esto, para eliminar la hemicelulosa, que se caracteriza por una estructura amorfa y una cadena ampliamente ramificada, terminado este proceso, las muestras se vierten en una disolución de NaOH de 10% peso, con agitación magnética constante durante un periodo de 3 horas, se filtra y lava hasta pH neutro y se seca a 60 °C.

4.2.1 Caracterización de la celulosa

Las caracterizaciones utilizadas para determinar que se está llevando una metodología adecuada en la extracción de celulosa son las siguientes: FTIR, DRX, MEB y DLS.

4.3 Obtención y caracterización de nanocelulosa.

Los cristales de nanocelulosa se obtienen mediante una disolución de hidrólisis ácida, para este procedimiento se tomarán 1.5 g de celulosa anteriormente extraída de las diferentes biomásas, se agregarán a una disolución de H₂SO₄, al 45, 55 y 65% peso (JT Baker, 98.3 % de pureza) con agitación constante a diferentes temperaturas (25, 40, 45 y 50 °C), así como tiempos de reacción de 15, 30 y 60 minutos, como se puede observar en la matriz experimental de la Tabla 4.1. Posteriormente, la celulosa que se ha hidrolizado, se centrifuga a 5000 rpm, durante 20 minutos en dos ciclos y se elimina el sobrenadante, esta muestra hidrolizada se vierte en una membrana de diálisis, para garantizar la eliminación de partículas residuales de la hidrólisis ácida, durante este proceso se observa que el pH sea estable y cercano a 7.

4.3.1 Caracterización de la nanocelulosa.

Las caracterizaciones utilizadas para garantizar que se está obteniendo nanocelulosa son FTIR, DRX, MEB, DLS y TGA

4.3.2 Rendimiento

Es importante calcular el rendimiento de la nanocelulosa e hidrogeles obtenidos, ya que permite evaluar el porcentaje obtenido durante los diversos tratamientos de síntesis y su valoración para un escalamiento real, durante este procedimiento se utiliza la ecuación 1.

$$Rendimiento (\%) = \frac{R_{inicial} - R_{final}}{R_{inicial}} \dots\dots\dots (Ec. 1)$$

Donde:

Rendimiento (%) es el porcentaje de nanocelulosa obtenido.

$R_{inicial}$ es el peso inicial.

R_{final} corresponde al peso final.

4.4 Matriz experimental para la obtención de nanocelulosa.

La matriz experimental propuesta para la extracción de nanocelulosa obtenida de residuos agroindustriales, nos permite conocer el comportamiento de las variables de concentración, tiempo de reacción y temperatura de las diferentes biomásas obtenidas de los residuos lignocelulósicos y su interacción con el tamaño de partículas y cristalinidad de la nanocelulosa obtenida de estos remanentes para su aplicación en la síntesis de hidrogeles.

Para la identificación de cada uno de los tratamientos se utilizará una nomenclatura donde primero se encuentra la abreviatura de la biomasa en letras mayúsculas: bagazo de *Aloe vera* (BAV), pseudotallo de plátano (PTP) y bagazo de caña de azúcar (BCA), posteriormente la concentración del ácido sulfúrico (C es la concentración), seguido del tiempo (t es el tiempo) y finalmente la temperatura (T es la temperatura), como se observa en la Tabla 4.1 de la matriz experimental propuesta para la extracción de nanocelulosa.

Se realizará una selección de nanocelulosa extraída de los residuos agroindustriales, basándose en los resultados obtenidos en las caracterizaciones, principalmente su índice de cristalinidad. Estas muestras seleccionadas se emplearán en la síntesis de hidrogeles.

Tabla 4.1 Matriz experimental para la obtención de nanocelulosa de las diferentes biomasas.

Muestra	BAV		PTP		BCA	
Concentración 45% peso de H ₂ SO ₄						
Temperatura (°C)	Tiempo (min)		Tiempo (min)		Tiempo (min)	
	30	60	30	60	30	60
25	BAVC _{45t30} T ₂₅	BAVC _{45t60} T ₂₅	PTPC _{45t30} T ₂₅	PTPC _{45t60} T ₂₅	BCAC _{45t30} T ₂₅	BCAC _{45t60} T ₂₅
40	BAVC _{45t30} T ₄₀	BAVC _{45t60} T ₄₀	PTPC _{45t30} T ₄₀	PTPC _{45t60} T ₄₀	BCAC _{45t30} T ₄₀	BCAC _{45t60} T ₄₀
45	BAVC _{45t30} T ₄₅	BAVC _{45t60} T ₄₅	PTPC _{45t30} T ₄₅	PTPC _{45t60} T ₄₅	BCAC _{45t30} T ₄₅	BCAC _{45t60} T ₄₅
50	BAVC _{45t30} T ₅₀	BAVC _{45t60} T ₅₀	PTPC _{45t30} T ₅₀	PTPC _{45t60} T ₅₀	BCAC _{45t30} T ₅₀	BCAC _{45t60} T ₅₀
Concentración 55% peso de H ₂ SO ₄						
	30	60	30	60	30	60
25	BAVC _{55t30} T ₂₅	BAVC _{55t60} T ₂₅	PTPC _{55t30} T ₂₅	PTPC _{55t60} T ₂₅	BCAC _{55t30} T ₂₅	BCAC _{55t60} T ₂₅
40	BAVC _{55t30} T ₄₀	BAVC _{55t60} T ₄₀	PTPC _{55t30} T ₄₀	PTPC _{55t60} T ₄₀	BCAC _{55t30} T ₄₀	BCAC _{55t60} T ₄₀
45	BAVC _{55t30} T ₄₅	BAVC _{55t60} T ₄₅	PTPC _{55t30} T ₄₅	PTPC _{55t60} T ₄₅	BCAC _{55t30} T ₄₅	BCAC _{55t60} T ₄₅
50	BAVC _{55t30} T ₅₀	BAVC _{55t60} T ₅₀	PTPC _{55t30} T ₅₀	PTPC _{55t60} T ₅₀	BCAC _{55t30} T ₅₀	BCAC _{55t60} T ₅₀
Concentración 65% peso de H ₂ SO ₄						
	15		15		15	
25	BAVC _{65t15} T ₂₅	BAVC _{65t60} T ₂₅	PTPC _{65t15} T ₂₅		BCAC _{65t15} T ₂₅	

4.5 Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata (NPsAg).

Para la generación de nanopartículas de plata, se utilizará una síntesis verde, la cual consiste en utilizar hojas de la planta de guanábana (*Annona muricata*), como se muestran en la Figura 4.2, éstas se secan a temperatura ambiente y pulverizan; se añadirán 6.0 g en 100 mL de agua,

se usará agitación magnética durante un periodo de 2 h a 40 °C, se enfría a temperatura ambiente y se filtra para obtener el extracto acuoso.

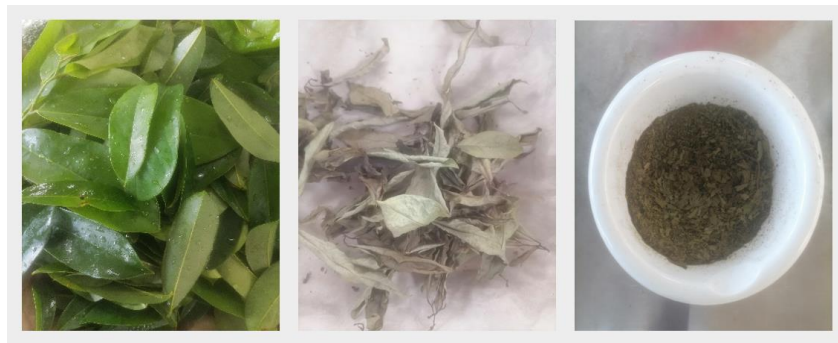


Figura 4.2 Hojas de guanábana (*Annona muricata*).

Para la síntesis de NPsAg, primeramente, se preparan soluciones de AgNO_3 a diferentes concentraciones, 1, 2 y 3 mM, después a 40 mL de AgNO_3 , se le añade 1 mL de extracto acuoso de hoja de *Annona muricata*, a temperatura ambiente con agitación continua, durante 30 minutos, el color marrón de la solución confirma la formación de nanopartículas de plata, posteriormente se deja reposar durante 24 horas y la coloración se torna de color negro.

Las nanopartículas se purificarán, para separar los compuestos no deseados o reacciones secundarias, mediante centrifugación a 6000 rpm durante 10 min y se lavan con agua desionizada hasta observar un cambio de coloración rojiza.

4.5.1 Caracterización de NPsAg

Las caracterizaciones utilizadas para determinar el tamaño, y morfología de las NPsAg son: DRX, MET y DLS, así mismo se usará la técnica de FTIR, para observar los grupos funcionales del extracto acuoso que interactúan con las NPsAg.

4.6 Síntesis y caracterización de hidrogeles

Para la síntesis de hidrogeles se disuelve el quitosano (Sigma Aldrich, peso molecular medio) en ácido acético glacial al 2 % peso, se agita durante 24 h; la nanocelulosa se disuelve en una solución reticulante de ácido cítrico 0.5 molar, durante 3 h, antes de cumplirse las 24 h del

quitosano; posteriormente, al cumplirse el tiempo establecido del quitosano, se añade la solución de ácido cítrico con nanocelulosa, se agita durante 24 h, se vierte en los moldes y se seca a 35 y 45 °C.

4.7 Matriz experimental de hidrogeles.

Para el desarrollo de hidrogeles de quitosano, celulosa y NPsAg se utilizarán las siguientes relaciones de quitosano y nanocelulosa, como se muestra en la Tabla 4.2 para determinar las mejores propiedades.

Tabla 4.2 Relación de quitosano/celulosa en la síntesis de hidrogeles.

% peso	
CELULOSA	QUITOSANO
1	1
1	1.5
1	2

4.8 Técnicas de caracterización empleadas.

Con los diferentes procedimientos, métodos y biomasas se realizaron las siguientes caracterizaciones para evaluar la calidad de los cristales de celulosa y nanocelulosa extraída, así como la síntesis de nanopartículas de plata y de hidrogeles. Las cuales nos permiten evaluar las propiedades físicas, químicas y morfológicas en las diferentes etapas de los procesos para la obtención de hidrogeles.

4.8.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Esta técnica de caracterización se utiliza para determinar las dimensiones y morfología de la celulosa, nanocelulosa e hidrogeles, durante los diversos tratamientos. En este proyecto se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM-6010LA y HITACHI SU-3500), Figura 4.3, aplicando un voltaje de aceleración de 20 kV, electrones retro dispersados y a diferentes aumentos. Este equipo utiliza un haz de electrones y la muestra generalmente es cubierta por una fina capa de carbón o de un metal como el oro para proporcionar

propiedades conductoras a la muestra, esta muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón, ocasionando diversos tipos de señales, como electrones secundarios, retro dispersados, auger, absorbidos y rayos X. Los electrones secundarios son aquellos que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y el retro dispersado es el que lo hace con una energía mayor.



Figura 4.3 Microscopio electrónico de barrido.

4.8.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET).

Esta técnica utiliza un haz de electrones suficientemente acelerado, cuando colisiona con una muestra, son dispersados selectivamente, es decir, algunos electrones la atraviesan directamente y otros son totalmente desviados, esta capacidad de dispersión va a depender de las distintas estructuras atómicas de la muestra. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes electromagnéticas desviando las trayectorias seguidas por los electrones en el vacío, Figura 4.4. Los aumentos en este tipo de lentes se obtienen modificando la intensidad de la corriente para aumentar el campo de fuerza de la lente electromagnética que se hace pasar por las bobinas que conforman las lentes, provocando un aumento del campo de fuerza, por tanto, un desvío mayor o menor del haz de electrones. Este equipo se utiliza especialmente para la caracterización de las nanopartículas de plata, la cual permitirá conocer su planos cristalográficos y dispersión de nanopartículas.

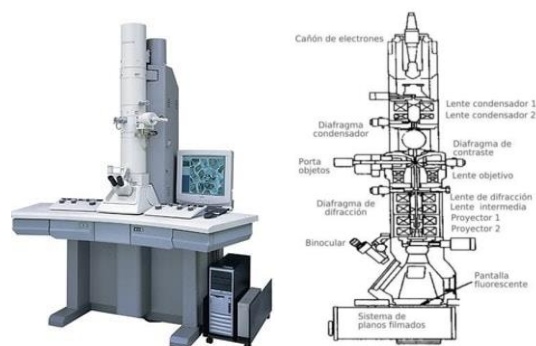


Figura 4.4 Microscopio electrónico de transmisión.

4.8.3 Difracción de rayos X (DRX).

Técnica de caracterización estructural, se utiliza para determinar el índice de cristalinidad y tamaño de cristal de los materiales celulósicos obtenidos después de cada uno de los tratamientos, así como determinar los cambios cristalográficos en los diferentes tratamientos. Esta técnica se fundamenta en la interacción de la estructura cristalina de un sólido que consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio con una fuente de rayos X. Se identifican las estructuras cristalinas de la biomasa, celulosa, nanocelulosa, nanopartículas de plata e hidrogeles después de los diversos tratamientos con un difractómetro de rayos X, radiación Cu K α ($\lambda = 0.15405$ nm), en un intervalo 2θ de 6° - 40° , con una velocidad de escaneo de 1° min^{-1} (Figura 4.5)



Figura 4.5 Difractómetro de rayos X

Tamaño de cristalita. Para calcular su tamaño se utilizó la ecuación de Scherrer, la ecuación 2, relaciona la anchura de las señales en el difractograma, con el tamaño de los cristales de celulosa, se sabe que la celulosa no se encuentra de forma esférica, pero se tomará como referencia el valor de partículas esféricas.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (Ec.2)$$

L - Tamaño de cristalita (Å)

k = 0.9 (partículas esféricas)

λ - Longitud de onda de rayos X (Å)

B - FWHM (Full Width at Half Maximum), ancho medio de la señal

θ - posición angular de señales DRX, mitad de 2θ (radianes).

Índice de cristalinidad (IC); para su determinación se utiliza el método de Segal, el cual ha sido utilizado comúnmente en residuos lignocelulósicos y se toman los dos componentes de la celulosa, región amorfa y región cristalina, utilizando la ecuación 2:

$$\% IC = 1 - (\text{señal amorfa}) / (\text{Señal cristalina}) \times 100 \dots\dots\dots (Ec.3)$$

Donde la señal amorfa corresponde a 18° en 2θ de la celulosa I o bien de 16° en 2θ de la celulosa II e intensidad máxima.

4.8.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica se utiliza para determinar las interacciones de grupos funcionales, se examinan cada uno de los materiales lignocelulósicos obtenidos en cada fase o etapa del proceso de obtención de celulosa, nanocelulosa, nanopartículas de plata e hidrogeles, para conocer el tipo de interacciones durante cada proceso, esta caracterización se realiza en un equipo Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR, Figura 4.6, en un el intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . Esta técnica espectroscópica se fundamenta en la absorción de luz infrarroja. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja esta energía, permite una transición vibracional, la molécula pasa de un estado de vibración o rotación a otro en dependencia de la energía absorbida de la radiación infrarroja.

La luz emitida por una fuente que produce todo el espectro completo de longitudes de onda, se hace pasar por un dispositivo llamado Interferómetro el cual modifica la luz de una manera particular que permite el consiguiente procesamiento de datos. El haz de luz atraviesa la muestra y esta absorbe parte de la energía. un detector recibe el haz de luz que deja pasar la muestra y lo envía a un ordenador donde se procesa toda la información, correspondiente a cada longitud de onda y genera un espectro.

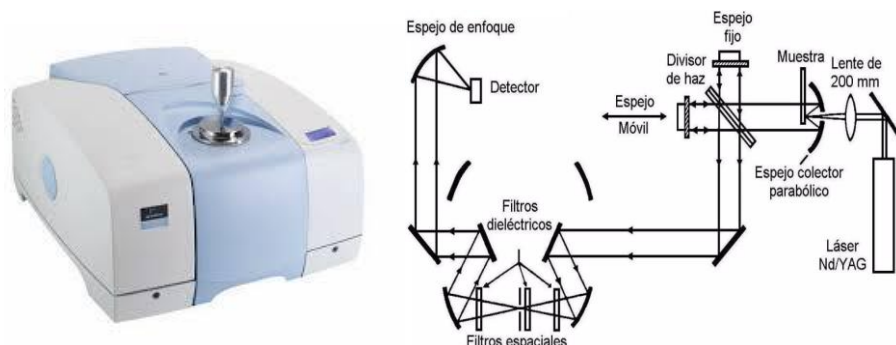


Figura 4.6 Espectrofotómetro de infrarrojo (IR).

Se realizaron análisis FTIR para identificar los grupos funcionales de las materias primas, la celulosa extraída y los hidrogeles sintetizados utilizando un espectrómetro (Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR) en el intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . Para confirmar la energía y la distancia de los enlaces de hidrógeno, se utilizó la ecuación 4, descrita previamente [101, 102].

$$E_H = \frac{1}{k} \frac{(v_o - v)}{v_o} \dots \dots \dots (\text{Ec.4})$$

En esta fórmula,

v_o es la frecuencia estándar de los grupos OH a 3650 cm^{-1}

v es la frecuencia de estiramiento de los grupos OH enlazados

k se obtiene a partir de la constante $\frac{1}{k} = 2.65 \times 10^2$ en kJ

De forma similar, las distancias de enlace de hidrógeno se calcularon mediante la ecuación 5, ecuación de Sederholm [103]:

$$\Delta v (\text{cm}^{-1}) = 4.43 \times 10^3 (2.84 - R) \dots \dots \dots (\text{Ec 5})$$

En este caso, Δv es la frecuencia de estiramiento del OH monomérico ($v_o - v$) ubicada a 3600 cm^{-1}

R es la distancia de enlace de hidrógeno.

El estudio se complementó con un análisis espectral de segunda derivada, asignando hasta cinco bandas a diferentes vibraciones de enlace de hidrógeno, analizando la región de 3000 a 3700 cm^{-1} . Todos los picos se analizaron en las áreas de base de los picos y se consideró un buen resultado cuando r_2 fue mayor que 0.99.

4.8.5 Dispersión dinámica de luz (DLS).

Es una técnica utilizada para caracterizar el tamaño de las partículas en suspensiones y emulsiones, se basa en el movimiento browniano de las partículas, donde las partículas más pequeñas se mueven más rápido, mientras que las más grandes se mueven más lentamente en un líquido, la luz dispersada contiene información sobre la velocidad de difusión, por tanto, sobre la distribución del tamaño, permite el análisis de partículas en un rango de tamaño de 0.3 a 10000 nm.

Fórmula de cálculo del tamaño de las partículas de la técnica de DLS

Los coeficientes de difusión (D) de las partículas son inversamente proporcionales al tamaño (dp, diámetro hidrodinámico) de las partículas según la relación Stokes-Einstein.

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta dp} \dots\dots\dots \text{(Ec.6)}$$

Donde:

k es la constante de Boltzmann.

T es la temperatura.

η es la viscosidad.

Para determinar con exactitud el tamaño de las partículas, es necesario conocer el valor preciso del parámetro T (temperatura) y η (viscosidad) del líquido, ecuación 6.

Mediante esta técnica se logra obtener un promedio del diámetro hidrodinámico de las partículas de nanocelulosa extraídas de las diferentes biomásas y de las nanopartículas de plata mediante dispersión dinámica de luz (DLS), utilizando un equipo Litesizer 500 (Anton Paar, Particle Analyzer), Figura 4.7.

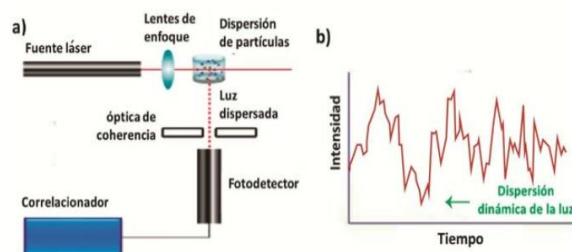


Figura 4.7 Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS).

4.8.6 Evaluación de la porosidad

La porosidad de todos los hidrogeles se determinó mediante análisis SEM con el software Image J. La medición consistió en el área total ocupada por el poro en el hidrogel y en el área total ocupada por el hidrogel. El porcentaje de porosidad se determinó mediante la ecuación 7:

$$\text{Porosidad (\%)} = \frac{\text{área de poro}}{\text{área total de la muestra}} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ec } 7)$$

4.8.7 Determinación de fracción gel.

Se realizan ensayos de determinación de fracción gel, de los hidrogeles de celulosa, quitosano y nanopartículas de plata, durante este proceso los hidrogeles se secan en una estufa a 35 °C, hasta obtener un peso constante, después se hidratan en agua destilada durante un periodo de 5 días, posteriormente, las muestras se secan nuevamente a 35 °C, hasta llegar a un peso constante. La fracción gel se determina relacionando el peso del hidrogel seco, antes y después de ser sumergidos en agua, esto se expresa en la ecuación 8 [104]

Donde:

H1= Hidrogel seco a peso constante
H2= Hidrogel hidratado/seco a peso constante.

$$\text{Fracción gel (\%)} = \frac{H1-H2}{H2} \times 100 \quad (\text{Ec } 8)$$

4.8.8 Determinación del comportamiento de hinchamiento.

Este parámetro permite conocer el hinchamiento del hidrogel en agua y en una solución salina amortiguadora de fosfatos, la cual es comúnmente empleada para procedimientos químicos, su osmolaridad y concentración de iones (Cl^- , Na^+ y K^+) es muy similar a la del líquido extracelular de mamíferos y es por eso su determinación en los hidrogeles, que servirán de apósitos. Se utiliza una superficie de hidrogel de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, se toma su peso inicial en estado seco, se sumerge en agua o solución búfer fosfatos con diferente pH a temperatura ambiente, se registra el peso del hidrogel hinchado en diversos intervalos de tiempo, la relación de hinchamiento se calcula usando la ecuación 9

Donde:

Hs es el peso inicial del hidrogel.

Hi es el peso de hidrogel hinchado.

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{Hi - Hs}{Hs} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Ec } 9)$$

4.8.9 Análisis termogravimétrico.

Se investigó el comportamiento de degradación térmica de los hidrogeles de celulosa con un instrumento TGA (SDT 249 Q600 V20.9 Build 20). El intervalo de temperatura aplicado fue de 30 a 500 °C en una atmósfera inerte (gas nitrógeno a 250 °C) con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

4.8.10 Ensayo de propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas de los hidrogeles preparados, junto con un hidrogel comercial utilizado como referencia, se evaluaron mediante ensayos de tensión, a partir de los cuales se generaron curvas de esfuerzo-deformación. Las propiedades de tensión consideradas relevantes para la evaluación de estos materiales fueron la resistencia a la tracción (esfuerzo máximo) y la deformación en el punto de carga máxima.

Para este análisis, los hidrogeles se fabricaron en forma de películas. Las muestras utilizadas en las pruebas consistieron en tiras con un ancho promedio de 13.2 mm, un espesor de 1.14

mm y una longitud de referencia de aproximadamente 15.3 mm. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 3 mm/min hasta la fractura, utilizando una máquina de ensayos universal INSTRON 3365 y el software Bluehill Universal para la adquisición de datos (Figura 4.8). Los datos de carga y elongación se transfirieron al software OriginPro 9.0 para generar las curvas de esfuerzo & deformaciones correspondientes a cada muestra. El esfuerzo (σ) se calculó como la fuerza (F) dividida por el área de la sección transversal inicial (A_0), es decir, $\sigma = F / A_0$. Dado que el hidrogel experimenta una deformación significativa durante la prueba, el área de la sección transversal disminuye a medida que la muestra se estira.

La deformación (ϵ) se determinó mediante la relación $\epsilon = \Delta L / L_0$, donde L_0 es la longitud inicial calibrada y ΔL es el cambio en longitud ($L - L_0$). La resistencia a la tracción se definió como el esfuerzo máximo alcanzado antes de la fractura, mientras que la deformación en ese punto se consideró como la deformación a carga máxima. Además, el porcentaje de elongación a la rotura (% EL), que refleja la ductilidad del material, se calculó con la ecuación 10:

$$\% \text{ EL} = [(L_f - L_0) / L_0] \dots \dots \dots (\text{Ec } 10)$$

Donde:

L_0 es la longitud inicial

L_f es la longitud final en el momento de la fractura.



Figura 4.8 Sistema de ensayos de tensión para pruebas mecánicas.

4.8.11 Evaluación antibacteriana.

La capacidad antibacteriana de los hidrogeles de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata se determina por la técnica de formación de halo de inhibición, difusión en agar (Técnica de Bauer & Kirby). Esta técnica, es cualitativa y sus resultados se pueden interpretar únicamente como sensible, intermedio o resistente, está diseñada específicamente para bacterias de crecimiento rápido y de resistencia antibacteriana como, los *Staphylococcus* sp. o los integrantes de la familia *Enterobacteriaceae*. El medio de cultivo utilizado comúnmente es el agar Mueller-Hinton, el cual posee una concentración baja de iones divalentes y debe ser suplementado para obtener concentraciones fisiológicas (20 a 35 $\mu\text{g/L}$ de Mg^{2+} y 50 a 100 $\mu\text{g/L}$ Ca^{2+}). Este medio es el recomendado por la CLSI (Clinical Laboratory Standards Institute) porque permite el crecimiento de una amplia variedad de bacterias debido a sus propiedades óptimas para su crecimiento y la difusión de los antimicrobianos, además facilita la lectura de las zonas de inhibición. Para la determinación del antibiograma disco placa en *Staphylococcus aureus* utilizamos el siguiente procedimiento:

Preparación del inóculo: En diez tubos de ensayo de 18 x 150 mm, se colocan 7 mL de caldo de soya tripticasa. Después de realizar el proceso de esterilización, se toma con un asa bacteriana de la placa de cultivo de *Staphylococcus aureus* entre 3 y 5 colonias y se siembra en tres tubos con medio líquido. Estos tubos se incuban durante 24 horas a 35 °C. Al finalizar el período de incubación, el inóculo bacteriano se ajusta a una turbidez equivalente al estándar 0.5 de McFarland. Si la turbidez es superior, se realiza el ajuste necesario añadiendo suero salino estéril.

Inoculación de las placas: Una vez ajustado el inóculo, se introduce un hisopo en la suspensión y al retirarlo, se rota varias veces contra la pared del tubo por encima del nivel del líquido para eliminar el exceso de inóculo (Figura 4.9). Luego, se inoculan las placas de Mueller-Hinton, asegurándose de cubrir toda la superficie sin dejar zonas libres. Esto se logra deslizando el hisopo en forma de estrías por la superficie del agar en tres direcciones diferentes, rotando la placa aproximadamente 60° cada vez y finalmente pasándolo por la

periferia del agar para obtener una siembra uniforme. La placa se deja secar durante 3 a 5 minutos antes de depositar los discos de hidrogel.

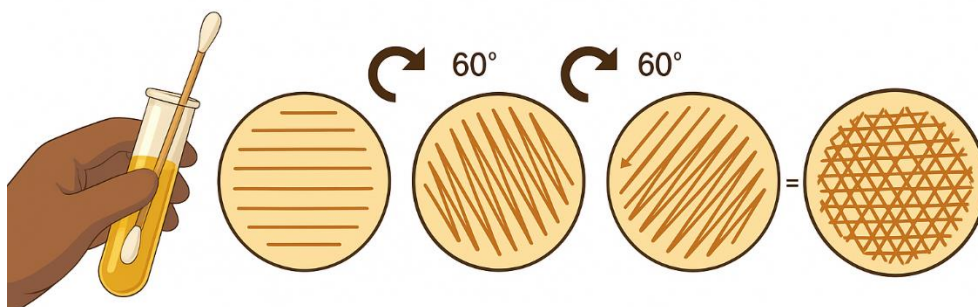


Figura 4.9 Método de siembra por estría, rotación de 60°.

Dispensación de los discos de hidrogel: Los hidrogeles se cortaron previamente en discos con un diámetro aproximado de 6 mm y se esterilizaron a 120 °C durante 3 horas. Durante la siembra, los discos se colocan dentro de la caja Petri y se presionan ligeramente para asegurar un contacto perfecto con la superficie del agar. Deben colocarse a no menos de 15 mm del borde de la placa y distribuirse de manera que no se superpongan los halos de inhibición. Finalmente, las placas se incuban invertidas a 35 °C durante 24 horas, posteriormente se realiza la medición de los halos para verificar su eficacia.

5. Análisis y resultados.

Para la síntesis de apósitos de hidrogel de nanocelulosa, quitosano y nanopartículas de plata con propiedades antimicrobianas, se realizó la metodología descrita en el capítulo anterior y se obtuvieron los siguientes resultados.

5.1 Recolección y pretratamiento de residuos agroindustriales

Las fibras agroindustriales se obtuvieron siguiendo la metodología previamente descrita. En el caso del pseudotallo de plátano, éste se limpió adecuadamente (ver Figura 5.1) la fibra del pseudotallo se cortó en trozos pequeños y se secó a 50 °C. Sin embargo, este proceso resultó ineficiente debido al alto contenido de humedad del material, que provocó la liberación de una gran cantidad de agua. Por lo que para mejorar la eficiencia, se incrementó la temperatura a 100 °C y se mantuvo durante 72 horas. Posteriormente, se implementó otra técnica de molienda utilizando una licuadora convencional, seguida de un secado a 105 °C durante 48 horas. Este método de secado fue mucho más eficiente (ver Figura 5.2).

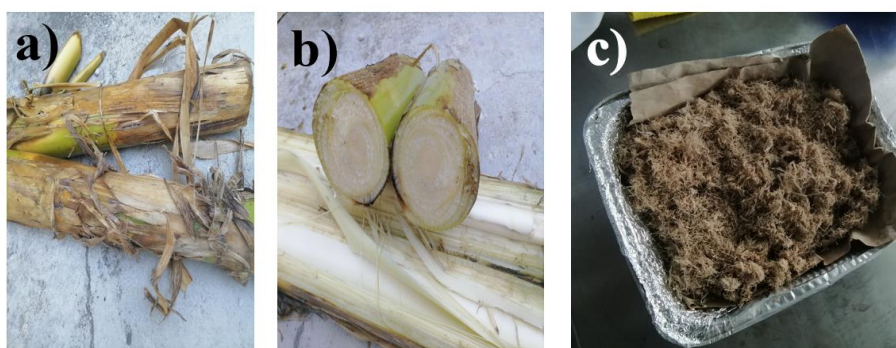


Figura 5.1 Proceso para la obtención de fibras de pseudotallo de plátano (*Musa paradisiaca*), a) pseudotallo de plátano, b) corte horizontal y transversal y c) obtención de fibras.

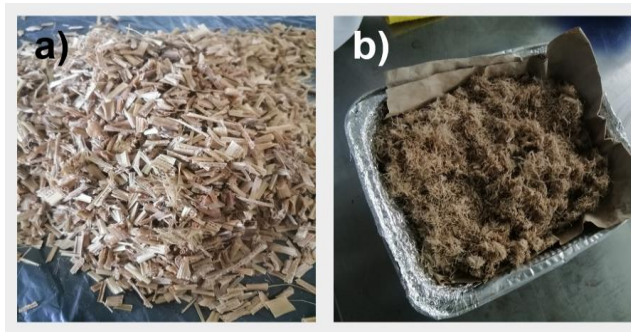


Figura 5.2 Fibras de pseudotallo de plátano obtenidas durante los procesos de secado, a) proceso ineficiente, b) proceso eficiente.

El tratamiento del bagazo de caña de azúcar fue el mencionado en la metodología anterior, en la Figura 5.3, se observan las fibras de bagazo después de haber pasado por el proceso de limpieza y secado.



Figura 5.3 Bagazo de caña de azúcar.

Así mismo el bagazo de *Aloe vera* también siguió el mismo procedimiento, en la Figura 5.4, se observa el tratamiento del bagazo de *Aloe vera* para la extracción de gel y utilización de bagazo.

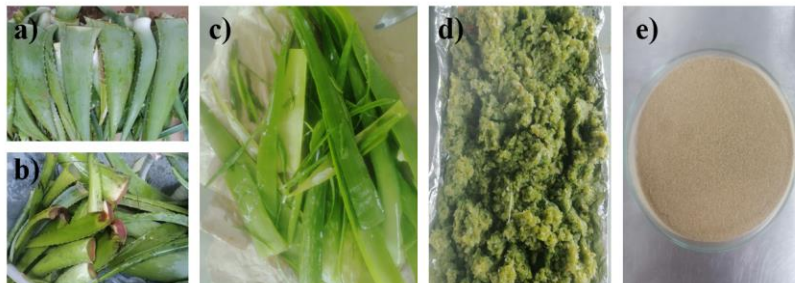


Figura 5.4 Proceso de obtención de fibras de *Aloe vera*; a-b) lavado de hojas, c) extracción de gel de *Aloe vera*, d) bagazo molido y e) obtención de partículas de 500 μm .

Después de obtener las fibras de cada uno, éstas se trituraron para obtener un tamaño de partícula de 500 μm . Las cuales se presentan en la Figura 5.5, donde se observan las diferentes biomásas que serán utilizadas para la extracción de nanocelulosa.

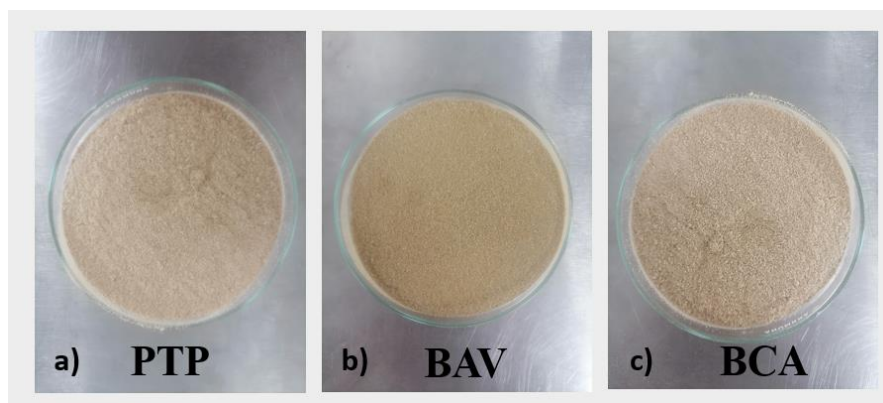


Figura 5.5 Biomásas; a) pseudotallo de plátano, b) bagazo de *Aloe vera*, c) bagazo de caña de azúcar.

5.1.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Las fibras al ser obtenidas de residuos, sus principales constituyentes poliméricos son: celulosa, hemicelulosa y lignina, por lo que los grupos funcionales presentes en la estructura química de estos tres materiales son alcoholes, ácidos carboxílicos alcanos, ésteres, compuestos aromáticos, cetonas y aldehídos, como se observa en la Figura 5.6. La identificación de grupos funcionales es crucial para entender su naturaleza química, su conversión y potencial aplicación en el desarrollo de nuevos materiales como lo son los hidrogeles.

Los grupos funcionales presentes en los residuos se identificaron mediante análisis de FTIR. Los diferentes espectros se muestran en la Figura 5.7; fibra sin tratamiento de BAV, BCA y PTP. Estos residuos, presentan principalmente 2 regiones de intervalos de señales de absorción dentro de las cuales se pueden observar ligeros desplazamientos en los diferentes número onda; la primera se encuentra de 3500 a 2800 cm^{-1} y la segunda de 1750 a 500 cm^{-1} , como se puede observar en la Tabla 5.1 [26, 105-110].

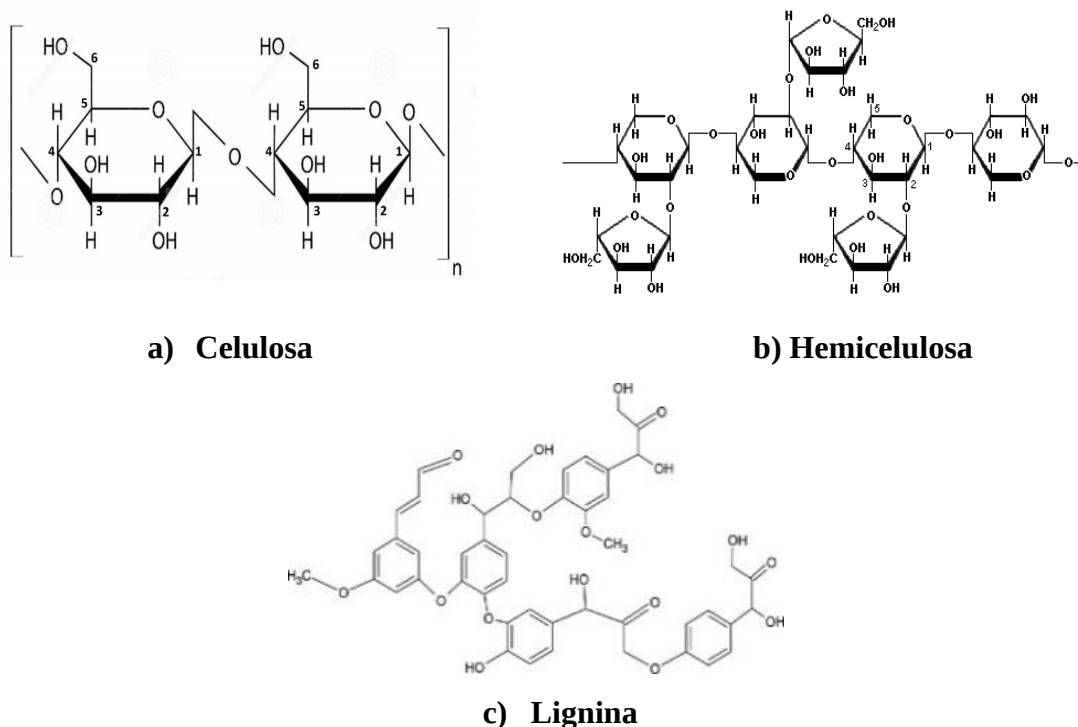


Figura 5.6 Estructura química, a) celulosa, b) hemicelulosa y c) lignina.

En la primera región se observan cuatro bandas en los intervalos de 3329 cm^{-1} , a ésta se le atribuye la vibración de estiramiento grupos OH de las moléculas de agua y celulosa, en las señales de 2976 , 2917 y 2841 cm^{-1} , corresponden a estiramientos de tipo simétricos y asimétricos de los grupos CH característicos de las fibras. La segunda región presentan variación en la intensidad de las señales para las diferentes biomásas; la banda de señal de absorción de 1730 cm^{-1} se atribuye a los grupos C-O y C=O de los grupos ésteres acetílicos y urónicos pertenecientes a la pectina, la hemicelulosa o a los ésteres y enlaces carboxilo de la lignina, estas señales se pueden observar en BAV y BCA, las señales que se encuentran a 1602 cm^{-1} indican vibración de estiramiento simétrico del C=C del anillo aromático presente en la lignina, en BCA se presenta con menor intensidad; sin embargo, dentro del espectro de PTP y BAV se pueden observar con mayor intensidad, BCA presenta 2 señales que no se encuentran en BAV y PTP, en la señal de 1510 cm^{-1} de esta biomasa, corresponde al estiramiento de C=C de anillos aromáticos presentes en la lignina y la señal presente en el intervalo de 1465 cm^{-1} corresponde a la flexión asimétrica de CH₂ y CH₃ de la hemicelulosa.

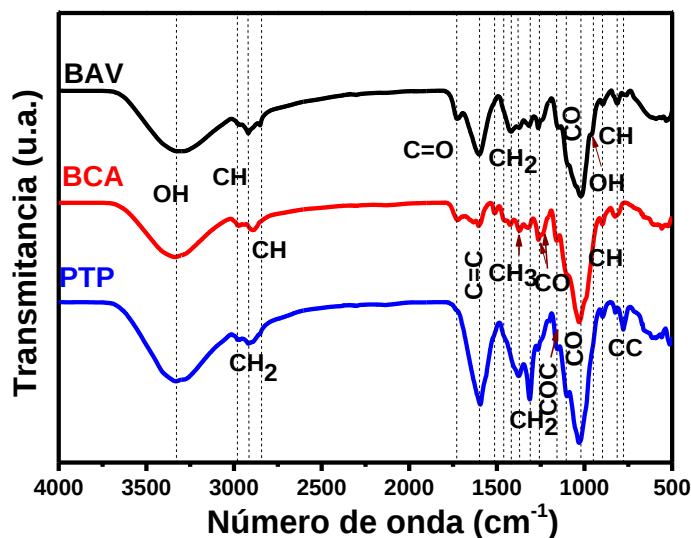


Figura 5.7 Espectro de FTIR de las fibras de biomasa sin tratamiento.

El grupo CH_2 asimétrico presente en la zona amorfa de celulosa I se localiza en la banda de absorción de 1417 cm^{-1} en las biomásas BAV y BCA, la banda en la señal de absorción a 1377 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los grupos de CO y CH_3 correspondiente a la zona amorfa de la celulosa presente en las tres fibras donde se puede observar con mayor intensidad en la fibra PTP, las señales en las bandas de absorción de 1310 cm^{-1} con ligeros desplazamientos a 1314 cm^{-1} se observa en las tres fibras, con mayor intensidad en PTP y se debe a las vibraciones de CH_2 de la celulosa, las señales de 1258 y 1245 cm^{-1} pertenecen a la vibración de C-O en anillo guayacol perteneciente a la lignina presentes en BAV y BCA, las bandas de absorción en alrededor de 1160 y 1108 cm^{-1} presentan vibraciones de estiramiento asimétrico de C-O-C en la asociación de las bandas de las moléculas de absorción de la celulosa y hemicelulosa, las bandas de mayor intensidad en los espectros de las 3 fibras presentan señales en intervalos de 1033 a 1020 cm^{-1} las cuales se atribuyen a las vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces β -O-4 en unidades de guayacol que corresponden a la lignina, la señal presente en 949 cm^{-1} de la fibra de BAV es una deformación del OH fuera del plano de los ácidos carboxílicos, las señales de las 3 biomásas en los intervalos de 900 - 897 cm^{-1} corresponde a la vibración y estiramiento de C-O-C en celulosa. La banda de absorción en 826 cm^{-1} es una flexión de CH fuera del plano de unidades de guayacol en lignina, la señal 782 cm^{-1} presenta vibración de estiramiento C-C del anillo de piranosa perteneciente a la lignina señal del espectro de PTP.

Tabla 5.1 Asignación de grupos funcionales en las bandas de absorción de los espectros de FTIR de las biomásas obtenidas de residuos agroindustriales.

Número de onda cm ⁻¹	Asignación de grupo funcional.	Biomasa		
		BAV	BCA	PTP
3329	Vibración de estiramiento del OH enlace intermolecular del hidrógeno de agua y de la celulosa ^{3,7}	*	*	*
2976	Estiramiento de CH en grupos CH ₃ y CH ₂ ³	*	*	*
2917	Estiramiento asimétrico de CH ₂ en la celulosa ⁷	*	*	*
2841	Estiramiento simétrico del CH ₂ en celulosa ⁷	*	*	*
1730	C-O y C=O de los grupos ésteres acetílicos y urónicos pertenecientes a la pectina, la hemicelulosa o a los ésteres y enlaces carboxilo de la lignina ^{3,4,6}	*	*	
1602	vibración de estiramiento simétrico del C=C aromático o anillo aromático presente en la lignina ^{3,6}	*	*	*
1510	Estiramiento de C=C de anillos aromáticos en la lignina ^{2,3,4}		*	
1465	Flexión asimétrica de CH ₂ y CH ₃ en hemicelulosa ²		*	
1427	grupo CH ₂ asimétrico presentes en la zona amorfa de celulosa I ^{2,4,6}	*	*	
1377	vibraciones de flexión de los grupos de CO y CH ₃ correspondiente a la zona amorfa de la celulosa ^{2,6}	*	*	*
1310-1314	Vibración de CH ₂ de la celulosa ^{5,6}	*	*	*
1258	vibración de C-O en anillo guayacol perteneciente a la lignina ^{1,2,3,4}	*	*	
1160	estiramiento asimétrico y simétrico de C-O-C en celulosa y hemicelulosa ^{2,3,7}	*	*	*
1108	vibraciones de estiramiento de C-O-C de enlaces glicosídicos de xilanos presentes en la lignina ²	*	*	*
1033-1020	vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces β-O-4 en unidades de guayacol perteneciente a la lignina ^{1,3}	*	*	*
949	Deformación del OH fuera del plano de los ácidos carboxílicos ²	*		

¹Alimohammadzadeh *et al.*, 2022; ²Cárdenas *et al.*, 2020; ³Gonultas *et al.*, 2018; ⁴Macias *et al.*, 2020; ⁵Ng L *et al.*, 2021; ⁶Shrestha *et al.*, 2021; ⁷Wahib *et al.*, 2022

5.1.2 Difracción de rayos X (DRX).

Mediante DRX se analizaron las estructuras cristalinas de los residuos BAV, PTP y BCA, sin tratamiento, ver Figura 5.8, como se ha mencionado la celulosa presenta polimorfos los cuales fueron identificados con las cartas cristalográficas PDF # 00-56-1719, 00-56-1718 y 00-56-1717, para celulosa I alfa, beta y II, respectivamente. En la Figura 5.8a se puede observar en BCA sin tratamiento la presencia de únicamente celulosas alfa, con los planos (0-11) y (110) correspondiente a los ángulos 2θ de 16.81 y 22.34, respectivamente. Para el PTP, en la Figura 5.8b, corresponde a una mezcla de celulosa I alfa, beta y II. En el difractograma de BAV, corresponde a una mezcla de celulosa I beta y celulosa II (Figura 5.8c).

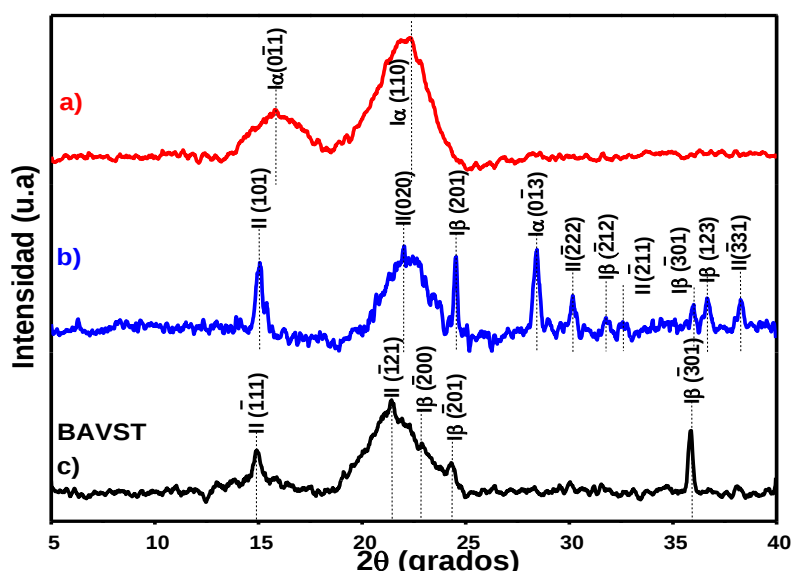


Figura 5.8 Difractograma de biomásas lignocelulósicas a) bagazo de caña de azúcar, b) pseudotallo de plátano, c) bagazo de *Aloe vera*.

5.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se realizó un análisis morfológico de las fibras de las biomásas. En la Figura 5.9, se observan las fibras, obtenidas durante el proceso de molienda para la obtención de fibras con tamaños menores a 500 μm . En las fibras de bagazo de la caña de azúcar se pueden observar cortes longitudinales y transversales realizados durante dicho proceso, en la Figura 5.9 a-b, se logran apreciar los haces vasculares constituidos por el xilema y floema de la caña de azúcar; también, se pueden identificar células del parénquima, colénquima y esclerénquima que constituyen los tejidos de sostén y brindan una resistencia mecánica a esta planta [111-113];

el pseudotallo de plátano, representado por las Figuras 5.9 c-d, se pueden observar las fibras de haz vascular, así mismo se muestran células características de la epidermis tejido de protección del pseudotallo de plátano que se encuentra en contacto con el ambiente externo, además también se observan haces vasculares y complejos celulares que constituyen los tejidos vasculares y de sostén del pseudotallo de plátano [112]; el bagazo de *Aloe vera* está constituido principalmente por el exocarpio o corteza, cubierta por una fina cutícula, en las micrografías de las Figuras 5.9 e-f se pueden encontrar células pertenecientes a la epidermis y parénquima.

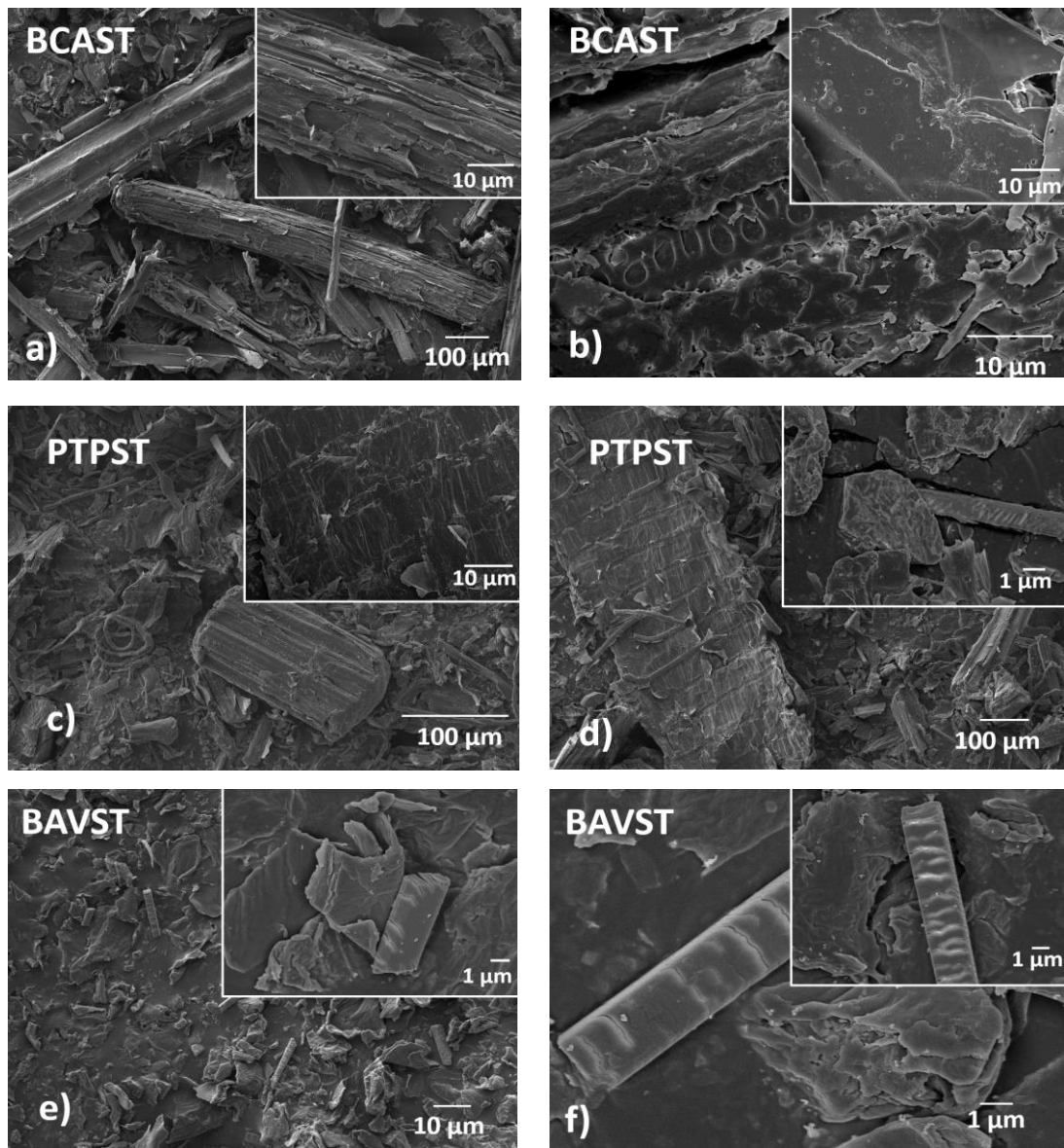


Figura 5.9 Micrografías de las biomásas, a-b) bagazo de caña de azúcar, c-d) pseudotallo de plátano, e-f) bagazo de *Aloe vera*.

5.2 Obtención de celulosa.

Durante el proceso de extracción de celulosa, los compuestos no deseados fueron eliminados mediante una extracción Soxhlet. Posteriormente, se llevó a cabo el blanqueamiento de las fibras utilizando clorito de sodio y ácido acético. Este tratamiento no fue igualmente efectivo para las tres biomases analizadas. En particular, la biomasa BCA presentó una coloración beige persistente, lo que evidenció una mayor resistencia al proceso de blanqueamiento. Esta diferencia se atribuye a un contenido más elevado de lignina y otros compuestos fenólicos en su composición original, que dificultan la remoción completa de los componentes no celulósicos. Como consecuencia, fue necesario prolongar el tiempo de reacción en BCA para favorecer la oxidación y solubilización de estos compuestos residuales, logrando así una fibra con una tonalidad más clara y uniforme. Este comportamiento diferencial se puede observar en la Figura 5.10, correspondiente al proceso de extracción de la celulosa.

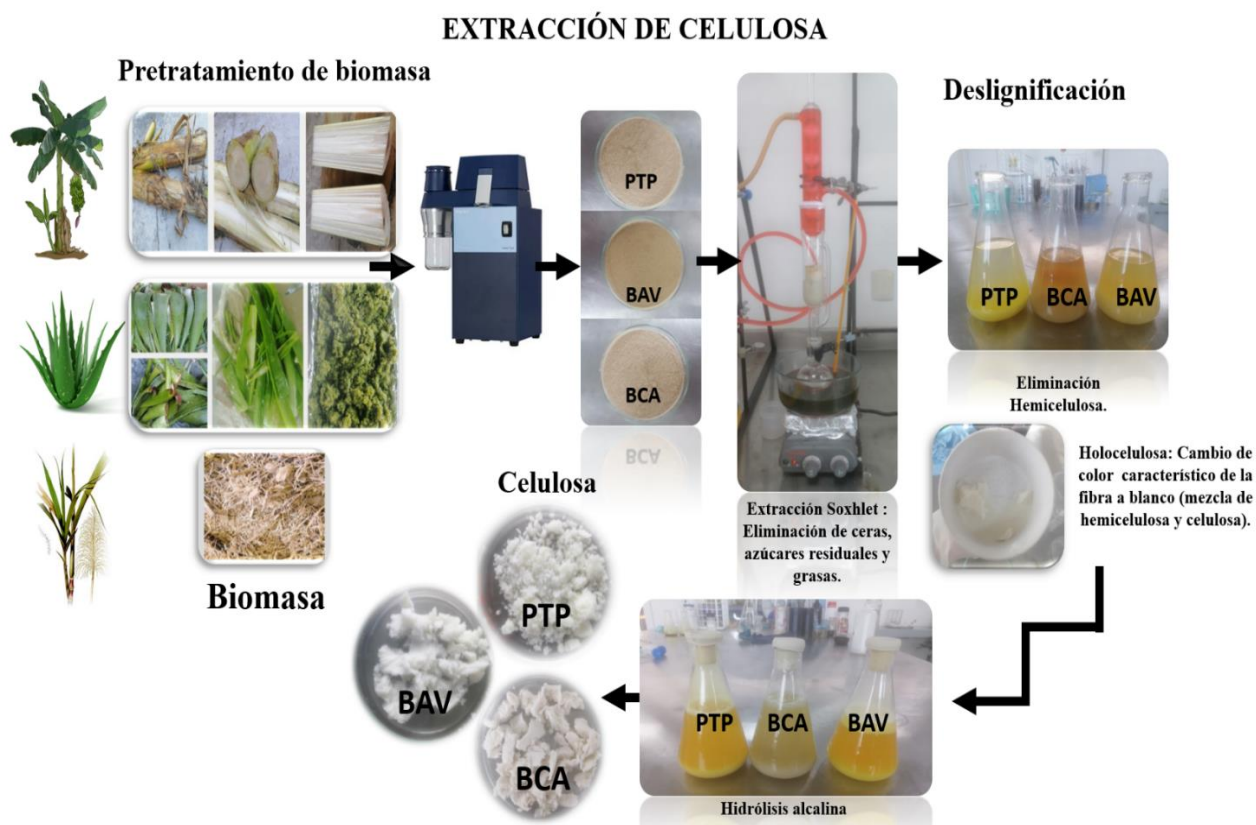


Figura 5.10 Proceso de blanqueamiento y extracción de celulosa.

5.2.1 Rendimiento de celulosa.

A las fibras obtenidas de los residuos agroindustriales de PTP, BCA y BAV se les determinó el rendimiento con la ecuación 1, después de los tratamientos para la eliminación de compuestos no deseados, lignina y hemicelulosa, mediante los tratamientos de blanqueamiento e hidrólisis alcalina, la Tabla 5.2 muestra los rendimientos obtenidos en cada etapa del tratamiento. En la etapa de eliminación de compuestos no deseados, PTP presentó el mayor rendimiento con un valor de 92.11 ± 2.78 %, seguido por BCA 89.16 ± 3.43 % y BAV con 83.36 ± 10.15 %. Durante el blanqueamiento, PTP también mostró el mayor rendimiento que fue de 89.91 ± 0.87 %, mientras que BCA tuvo un valor intermedio 82.39 ± 0.31 %, lo que indica cierta resistencia a la remoción completa de lignina. Finalmente, en la obtención de celulosa, PTP logró el mayor rendimiento 64.31 ± 0.16 %, seguido por BAV 50.05 ± 0.15 % y BCA 41.75 ± 0.08 %, lo que sugiere que BCA posee una mayor proporción de componentes lignocelulósicos difíciles de eliminar, los cuales afectan negativamente la eficiencia global del proceso.

Tabla 5.2 Rendimiento de los cristales de celulosa obtenida de las diferentes biomásas

RENDIMIENTO			
Biomasa	Compuestos no deseados (%)	Blanqueamiento (%)	Celulosa (%)
BAV	83.36 ± 10.15	78.85 ± 0.03	50.05 ± 0.15
PTP	92.11 ± 2.78	89.91 ± 0.87	64.31 ± 0.16
BCA	89.16 ± 3.43	82.39 ± 0.31	41.75 ± 0.08

5.2.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 5.11, se presentan los espectros correspondientes a las biomásas sin tratamiento (ST), blanqueamiento (BL) e hidrólisis alcalina (HA). Se observaron cambios significativos en algunas señales tras la aplicación del blanqueamiento de NaClO_2 , siendo particularmente notable la banda en la región de 3329 cm^{-1} , en la cual se observa un cambio muy marcado en su intensidad en las fibras de BAV y PTP. Esta variación también fue evidente en la intensidad de la señal con el tratamiento hidrólisis alcalina con NaOH al 10% peso, los cuales se atribuyen a la presencia de grupos hidroxilo (-OH) provenientes del agua y de la celulosa,

la señal de 1730 cm^{-1} presenta un ligero cambio en BCA, la cual incrementa con el tratamiento de BL, pero vuelve a disminuir con el tratamiento HA. Este comportamiento se atribuye a los grupos funcionales presentes en la lignina. Asimismo, la vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ del BL y HA de PTP y BCA se ve afectada en la intensidad durante sus diferentes tratamientos. Por otro lado, la señal que se observa a 1417 cm^{-1} característica de la celulosa se intensifica después de los tratamientos de blanqueamiento e hidrólisis alcalina en BAV. En contraste las señales en 1377 y 1310 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento de los grupos CO , CH_3 y CH_2 mostraron una disminución de intensidad en PTP y BCA después de los tratamientos mencionados, lo que indica modificaciones estructurales en la región correspondiente a la celulosa.

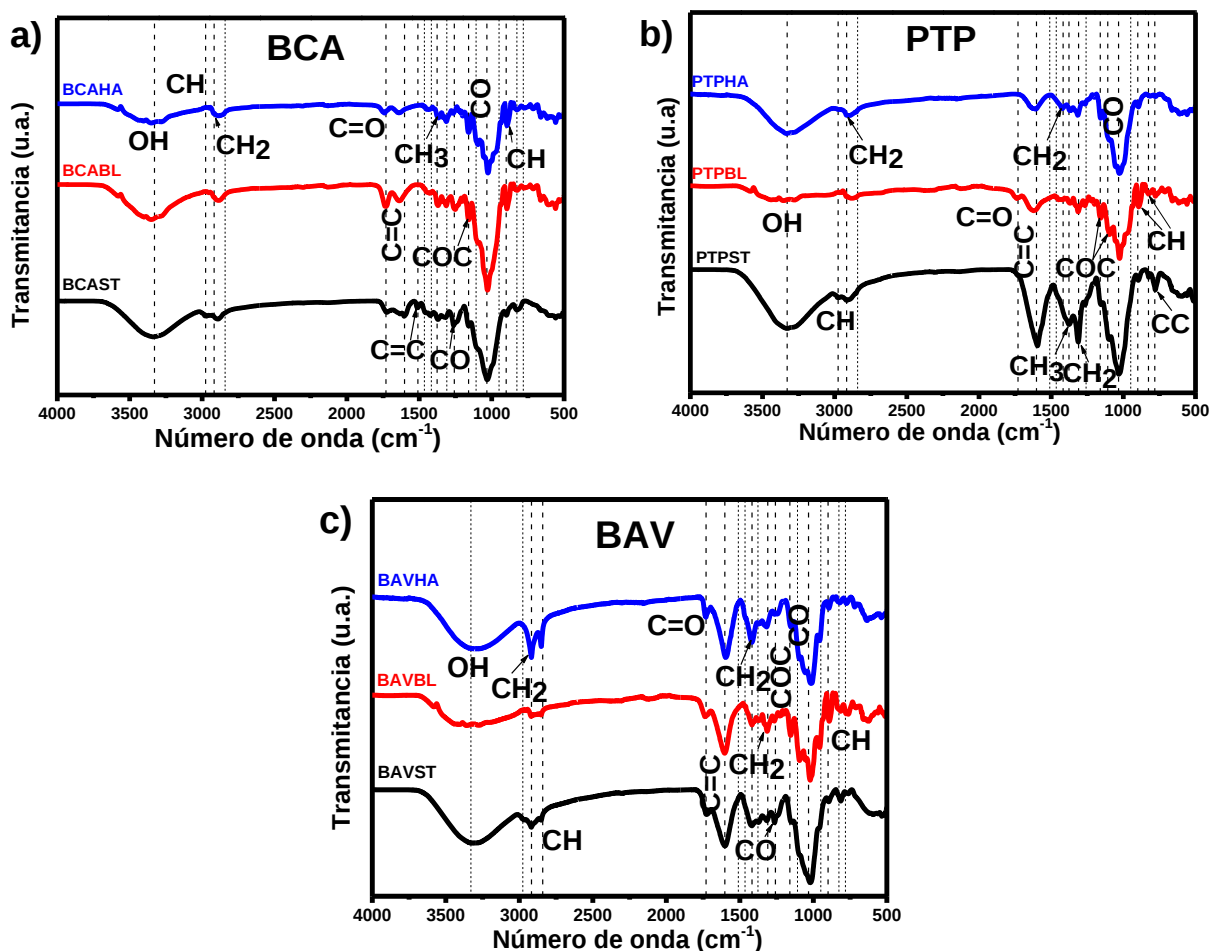


Figura 5.11 Espectro de FTIR del proceso de deslignificación y obtención de celulosa a) bagazo de caña de azúcar, b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de *Aloe Vera*.

Además de las señales previamente discutidas, se observaron cambios notables en la región comprendida entre 1033 y 1020 cm^{-1} , correspondiente a una banda ancha comúnmente asociada con vibraciones de estiramiento de enlaces C–O en polisacáridos. Esta señal se mantuvo dentro del mismo intervalo espectral en los tres tipos de fibras agroindustriales analizadas (BAV, PTP y BCA); sin embargo, se registró una ligera disminución en su intensidad tras los tratamientos aplicados. Esta reducción puede atribuirse a una reconfiguración estructural del entramado celulósico y a la remoción de hemicelulosas parcialmente solapadas en dicha región.

De particular interés fue la aparición marcada de una señal a 1108 cm^{-1} , la cual se relaciona con los enlaces C–O–C glicosídicos presentes en xilanos, componentes estructurales típicos de la hemicelulosa y lignina. La intensificación de esta banda sugiere una mayor accesibilidad o exposición de estos enlaces tras la remoción parcial de la matriz lignocelulósica envolvente. Asimismo, se detectó una señal en 949 cm^{-1} , atribuida a grupos hidroxilo (–OH) pertenecientes a ácidos carboxílicos, típicamente presentes en extractivos y en componentes solubles derivados de residuos lignocelulósicos. La presencia de esta señal podría estar asociada a la liberación de ácidos orgánicos o compuestos fenólicos residuales no completamente eliminados durante los tratamientos. En la región de 900–897 cm^{-1} , se identificó un aumento en la intensidad de la señal después del tratamiento de blanqueamiento (BL), seguido de una disminución gradual tras la hidrólisis alcalina (HA). Esta señal corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–O–C y CH asociados a los enlaces β -glicosídicos presentes en la estructura de la celulosa. El aumento de intensidad observado tras el BL puede indicar una mayor exposición de la fracción celulósica debido a la eliminación parcial de lignina y hemicelulosa, mientras que la posterior disminución podría estar relacionada con una degradación parcial de regiones amorfas o con una reorganización hacia estructuras más cristalinas inducida por la HA. Una señal localizada en 782 cm^{-1} mostró un comportamiento diferente entre las biomasas. En las muestras de BAV y PTP, esta banda disminuyó progresivamente desde la biomasa sin tratamiento (ST), hasta el blanqueamiento (BL), volviéndose prácticamente imperceptible tras la aplicación de HA. Este resultado sugiere la eliminación efectiva de componentes estructurales específicos o la eliminación de enlaces sensibles a tratamientos alcalinos agresivos. En contraste, la señal correspondiente en BCA mantuvo una intensidad constante a lo largo de ambos tratamientos, lo que podría

indicar una mayor estabilidad estructural o una menor susceptibilidad a los procesos de despolimerización en dicha biomasa. La evolución de estas señales en los espectros FTIR respalda la hipótesis de una transformación gradual de las fibras lignocelulósicas hacia una estructura más rica en celulosa y con menor contenido de lignina, hemicelulosa y extractivos. Estos hallazgos son similares a otros reportes en la literatura sobre tratamientos químicos para la purificación de celulosa a partir de residuos agroindustriales, la asignación detallada de los grupos funcionales más representativos observados en los espectros puede consultarse en la Tabla 5.1, la cual sirve como referencia para la interpretación de las transformaciones estructurales inducidas por los tratamientos aplicados.

5.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

Mediante el análisis de difracción de rayos X se evaluaron los cambios estructurales inducidos por el tratamiento químico de deslignificación y posterior obtención de celulosa a partir de diferentes biomásas agroindustriales: bagazo de *Aloe vera* (BAV), pseudotallo de plátano (PTP) y bagazo de caña de azúcar (BCA). En las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las distintas etapas del proceso de obtención de nanocelulosa cristalina (CNC), que incluyen: muestras sin tratamiento (ST), fibras tratadas mediante deslignificación (BL) y fibras purificadas ricas en celulosa (HA).

Para la identificación de las fases polimórficas presentes en las muestras, se utilizaron las cartas cristalográficas PDF # 00-561719, 00-561718 y 00-561717. Estas cartas corresponden a la fase triclinica de la celulosa I alfa, así como a la fase monoclinica de la celulosa I beta y la celulosa II, respectivamente. Estas fases son características de las distintas formas alótropas de la celulosa, cuya aparición depende del tipo de biomasa, del tratamiento químico aplicado y del grado de organización molecular. Las fibras de BAV, PTP y BCA sin tratamiento muestran reflexiones correspondientes a tres polimorfos de celulosa; las señales de celulosa observadas fueron $I\alpha$ a 2θ de 14.77° (110) y 26.32° ($\bar{1}\bar{1}3$). Las reflexiones correspondientes a la celulosa $I\beta$ fueron observadas a 20.39° (200), 35.80° (301) y, finalmente. Por otro lado, la presencia de celulosa II se identificaron en reflexiones en 2θ a 14.97° , 21.19° , 21.48° , 23.44° , 24.50° y 35.90° asignada a los planos (101), (102), ($\bar{1}21$), (021), (200), (212), respectivamente. Como se puede observar, las fibras PTP presentan

señales con mayor intensidad en comparación con las fibras BAV; por ejemplo, las señales $(\bar{1}10)$, (200) , (110) corresponden a las fases $I\alpha$ (21.80°), $I\beta$ (22.98°) y II (19.92°), respectivamente. Estas variaciones en intensidad y en la distribución de las fases cristalinas se atribuyen a diferencias intrínsecas en la composición química y la microestructura de cada biomasa empleada como materia prima. Finalmente, el análisis comparativo de los patrones de DRX antes y después del tratamiento de deslignificación revela la desaparición de varias señales características, lo cual indica la remoción efectiva de componentes amorfos como lignina y hemicelulosa. Esta transformación estructural confirma que el tratamiento químico empleado fue exitoso en la obtención de una matriz rica en celulosa, con una organización más ordenada y una mayor proporción de dominios cristalinos, condición esencial para aplicaciones posteriores en el desarrollo de materiales avanzados basados en nanocelulosa.

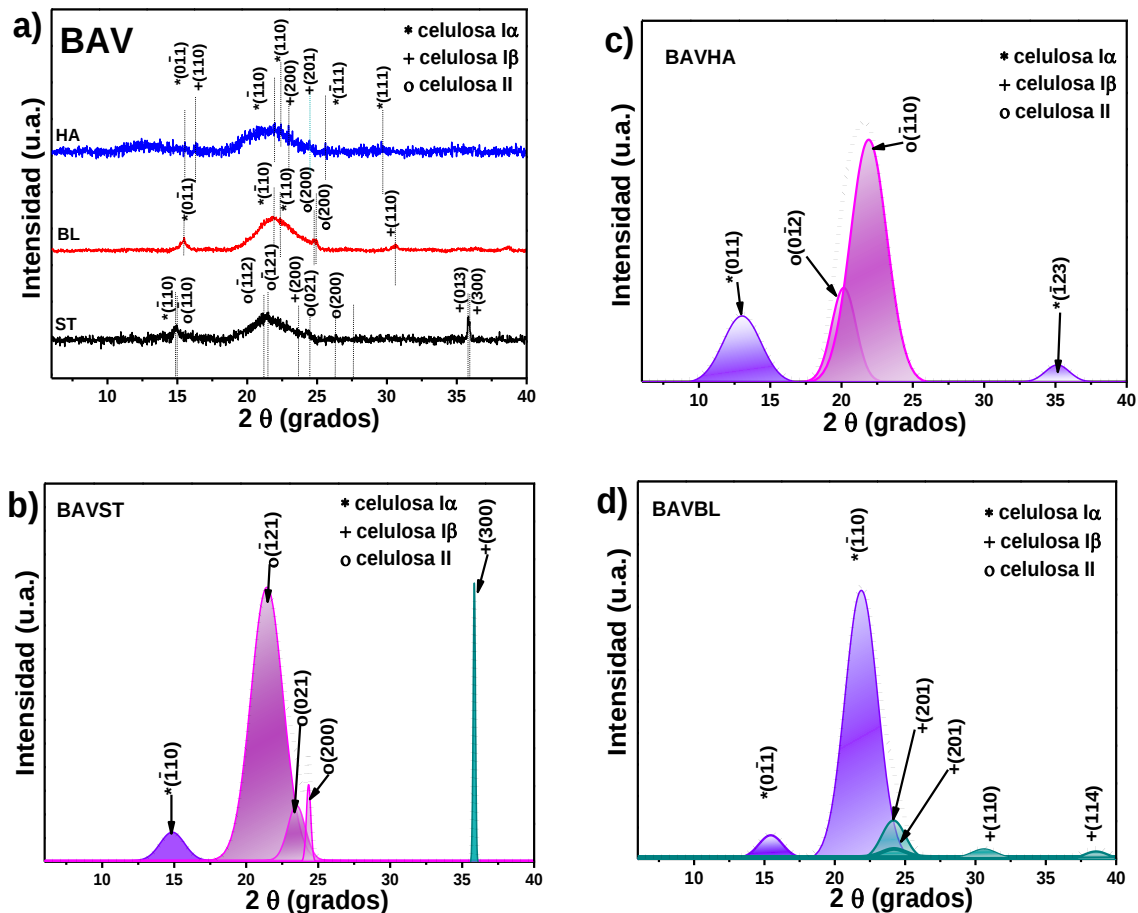


Figura 5.12 a) Difractograma general de DRX, BAV, deconvolución, b) ST fibra sin tratamiento c) BL blanqueamiento y d) HA celulosa.

5.2.4 Tamaño de cristalita e índice de cristalinidad.

El estudio de los tamaños de cristal de la celulosa extraída de los diferentes residuos lignocelulósicos, proporciona información valiosa para comprender la influencia del tratamiento químico sobre la organización estructural del material. En la Tabla 5.3 se presentan los promedios de tamaño de cristal, para calcular su tamaño se utilizó la ecuación de Scherrer, ecuación 2, así como los planos cristalográficos dominantes de los diferentes polimorfos de la celulosa para cada etapa del proceso: muestra sin tratamiento (ST), tras la deslignificación (BL) y en la fase final de obtención de celulosa (HA).

En el caso de BAV, el tamaño promedio de cristal mostró una disminución progresiva de 24.89 nm en la muestra ST a 12.77 nm en BL, alcanzando un valor de 6.20 nm en HA. Este descenso sugiere una ruptura gradual de las regiones ordenadas de celulosa, asociada con la eliminación de componentes amorfos como lignina y hemicelulosa, y la exposición de regiones cristalinas más finas. El plano predominante identificado en la etapa HA fue ($\bar{1}10$), de la celulosa II, con un tamaño de cristal de 2.31 nm, el más bajo registrado entre todas las muestras analizadas, lo que sugiere una mayor fragmentación y refinamiento estructural del material en esta biomasa.

Para el PTP, los valores también indicaron una variación significativa: de 23.62 nm en ST a 5.94 nm en BL, aumentando posteriormente a 17.32 nm en HA. A pesar del incremento observado en la última etapa, el tamaño de cristal asociado al plano (110) de la fase triclinica (celulosa I α) se redujo a 2.73 nm, indicando que la reorganización estructural podría favorecer la transición a un estado más ordenado o a una recristalización parcial inducida por el tratamiento ácido.

En el caso de BCA, los valores oscilaron de 2.90 nm en ST a 3.57 nm en BL, manteniéndose prácticamente constante en HA (3.58 nm). Sin embargo, el tamaño de cristal determinado específicamente en el plano (110) de la celulosa triclinica en la etapa HA fue de 3.22 nm. A diferencia de BAV y PTP, BCA mostró un comportamiento más estable a lo largo del tratamiento, lo cual podría estar relacionado con una estructura inicial más resistente o con una menor eficiencia de los agentes químicos sobre esta biomasa particular.

Estos resultados indican que el proceso de extracción de celulosa influye de manera diferencial según la biomasa empleada, reflejando diferencias en la accesibilidad química, el contenido de lignina y la naturaleza de las regiones cristalinas iniciales. En particular, la celulosa obtenida de BAV mostró el mayor grado de reducción de tamaño de cristal, lo que podría ser indicativo de un mejor desempeño para la obtención de nanocelulosa con características refinadas

Tabla 5.3 Tamaño de cristalito obtenido en las diferentes biomásas.

MUESTRA	BAV			PTP			BCA		
	promedio total de señales (nm)	Plano de mayor intensidad	Tamaño de cristalito (nm)	promedio total de señales (nm)	plano	Tamaño de cristalito (nm)	promedio total de señales (nm)	plano	Tamaño de cristalito (nm)
ST	24.89	celulosa II ($\bar{1}21$)	2.6	23.62	monoclínica (020)	2.89	2.9	triclinica (110)	2.96
BL	12.77	celulosa Ia ($\bar{1}10$)	2.76	5.94	monoclínica (020)	2.55	3.57	monoclínica (020)	2.83
HA	6.2	celulosa II ($\bar{1}10$)	2.31	17.32	triclinica (110)	2.73	3.58	triclinica (110)	3.22

La cristalinidad de las reflexiones correspondientes a la celulosa se determinó mediante la deconvolución de los difractogramas en el intervalo 2θ de 6° a 40° , utilizando un ajuste de tipo gaussiano (Figuras 5.12–5.14). La deconvolución se realiza para estudiar las señales predominantes que se traslapan, pero sirve para el cálculo del tamaño de cristal y de la cristalinidad, utilizando diferentes ecuaciones y parámetros. La cristalinidad representa la proporción relativa de regiones ordenadas (cristalinas) frente a regiones amorfas, incidiendo directamente en las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del material. Los índices de cristalinidad (IC) permiten evaluar la organización estructural de las fibras y son indicadores clave de su calidad y funcionalidad.

Los valores de % de cristalinidad obtenidos evidencian diferencias estructurales significativas entre las muestras analizadas como se observa en la Tabla 5.4. El tratamiento

con clorito de sodio (BL) resultó particularmente eficaz para incrementar y conservar la cristalinidad de la celulosa. Este agente oxidante actúa como blanqueador selectivo, eliminando principalmente lignina y otros componentes amorfos sin alterar de forma sustancial la estructura cristalina de la celulosa. Este comportamiento se reflejó en los elevados % de cristalinidad de las muestras BAV 79.18% y BCA 58.82%, lo que indica una mayor proporción de regiones ordenadas. La estabilidad del índice correspondiente a PTP 69.57% sugiere que dicho tratamiento no induce alteraciones significativas en las zonas cristalinas, preservando su integridad estructural.

En cuanto al tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (HA), también se observó un incremento en la cristalinidad, atribuible a la remoción de hemicelulosas y parte de la lignina. Además, este tratamiento puede inducir una conversión parcial de celulosa I a celulosa II, acompañada de fenómenos de reorganización estructural y recristalización. El % de cristalinidad de BAV 70.32% fue ligeramente inferior al correspondiente a BL, posiblemente como resultado de modificaciones estructurales heterogéneas. Por el contrario, el índice más alto se observó en PTP 71.7%, lo que sugiere que el NaOH promueve el ordenamiento en regiones específicas de la matriz celulósica. El valor de BCA 60.29% fue comparable al registrado con BL, lo cual indica que la red cristalina se mantiene sustancialmente conservada tras el tratamiento alcalino. En conjunto, los resultados confirman que la cristalinidad es un parámetro estructural determinante, ya que influye directamente en propiedades clave como la rigidez, resistencia mecánica, estabilidad térmica, biodegradabilidad y capacidad de interacción con otras sustancias. Por tanto, su evaluación es crítica para el diseño y la aplicación funcional de materiales lignocelulósicos.

Tabla 5.4 Cristalinidad obtenida en los diferentes procesos de las biomásas hasta la celulosa.

Muestra	Cristalinidad (%)		
	BAV	PTP	BCA
ST	70.76	69.28	20.30
BL	79.18	69.57	58.82
HA	70.32	71.70	60.29

5.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

La morfología de las fibras obtenidas a partir de residuos agroindustriales fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), posterior a los tratamientos de blanqueamiento y deslignificación. En las micrografías correspondientes al bagazo de caña de azúcar (Figura 5.15 a-b), se puede observar el haz vascular característico del tallo de la caña de azúcar, así como un corte horizontal donde se puede observar células parenquimáticas, correspondientes al xilema y floema, atribuidas principalmente a la reserva de sacarosa [88], en la imagen con el tratamiento alcalino se logran ver fibras de diversos tamaños, así como su aglomeración.

En el pseudotallo de plátano (Figura 5.15 c-d), se logran apreciar algunas fibras correspondientes al haz vascular, así como células epidérmicas características y complejos celulares que constituyen el tejido vascular y de soporte [112]. Además, las fibras son relativamente lisas y ordenadas. Su superficie está cubierta de cera, pectina, hemicelulosa y lignina, que interactúan constantemente con la celulosa [114]. Mientras que en la figura correspondiente al tratamiento de HA se observan gran cantidad de fibras aglomeradas, lo que sugiere una desorganización estructural producto de la eliminación de componentes no celulósicos.

Respecto al bagazo de *Aloe vera*, Figura 5.15 e-f, se pueden identificar células hexagonales isodiamétricas parenquimáticas pertenecientes al gel residual contenido en el bagazo, también se aprecian células en forma de ladrillo, las cuales forman parte de la epidermis que conforman el exocarpio [111-113]. En la muestra tratada con NaOH, HA, se observa nuevamente una aglomeración significativa de fibras, indicativa de un reordenamiento estructural tras la eliminación de componentes amorfos. Después del tratamiento, la fibra de *Aloe vera* presenta una separación y desarrollo de porosidad. Este comportamiento está relacionado con la eliminación de componentes como cera, lignina y hemicelulosa [115].

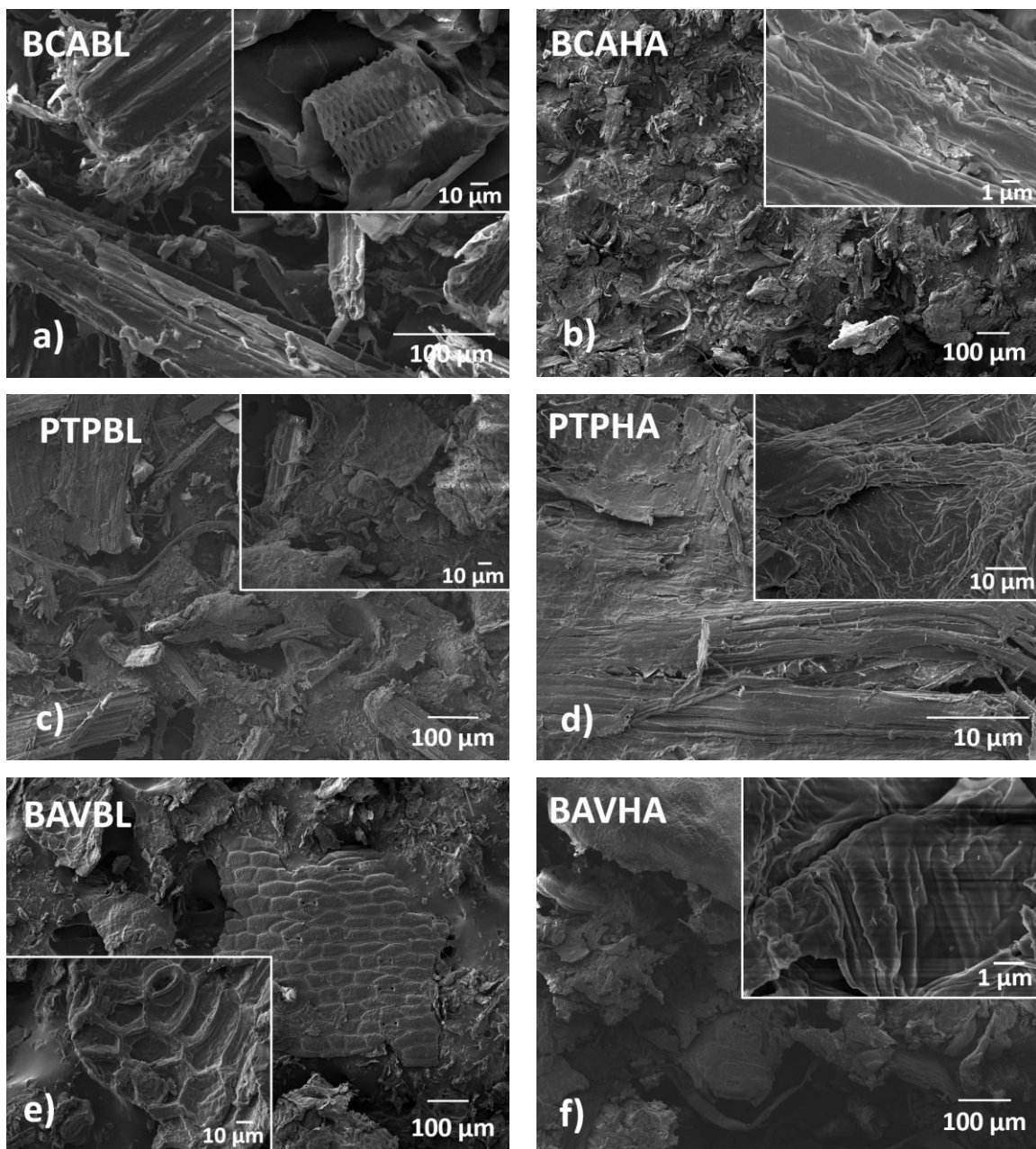


Figura 5.15 Micrografías de MEB de fibras de residuos agroindustriales, a) bagazo de caña de azúcar BL, b) tratamiento alcalino HA, c) pseudotallo de plátano BL, d) tratamiento alcalino HA, e) bagazo de *Aloe vera* BL, f) tratamiento alcalino HA.

5.3 Obtención de nanocelulosa.

La obtención de nanocelulosa, particularmente nanocristales de celulosa (CNC), mediante hidrólisis ácida con ácido sulfúrico (H_2SO_4), se basa en la degradación selectiva de las regiones amorfas de la celulosa, las cuales son más susceptibles al ataque químico. En

contraste, las regiones cristalinas, altamente ordenadas, permanecen mayormente intactas, lo que permite la obtención de estructuras rígidas a escala nanométrica. La concentración del ácido, junto con otros parámetros del proceso como el tiempo de reacción, la temperatura y la relación sólido/líquido, influye directamente en el rendimiento, el tamaño, el grado de cristalinidad y las propiedades funcionales de los nanocristales obtenidos. El proceso de hidrólisis ácida requiere una cuidadosa optimización para evitar una degradación excesiva de la celulosa y la formación de subproductos indeseados. Una vez finalizada la reacción, es necesario implementar etapas de purificación que incluyen centrifugación, diálisis y sonicación, con el fin de eliminar residuos ácidos, subproductos solubles y estabilizar la suspensión coloidal de nanocelulosa (Figura 5.16). En el presente estudio, se empleó la celulosa obtenida anteriormente de los residuos agroindustriales de *Aloe vera* (BAV), bagazo de caña de azúcar (BCA) y pseudotallo de plátano (PTP), los cuales representan fuentes sostenibles, de bajo costo y con alto contenido de celulosa que contribuyen al desarrollo de materiales funcionales con aplicaciones potenciales en el ámbito biomédico.



Figura 5.16 Proceso de extracción de cristales de nanocelulosa (CNC) de residuos agroindustriales de BAV, PTP y BCA, mediante hidrólisis ácida de H_2SO_4 .

A la celulosa obtenida se le realizó una hidrólisis ácida utilizando H_2SO_4 a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas para generar cristales de nanocelulosa

CNC. Durante su obtención, se utilizaron las concentraciones de 45, 55 y 65% peso de H_2SO_4 (C), con tiempos de reacción de 30 y 60 minutos (t), utilizando temperaturas de 25, 40, 45 y 50 °C (T), la celulosa sintetizada con la concentración de 65% peso de H_2SO_4 a una temperatura de 40 °C se degrada, como se muestra en la Figura 5.17, adicional a las temperaturas antes mencionadas se aplicó en esta concentración una temperatura de 25 °C, en un tiempo de 15 minutos.

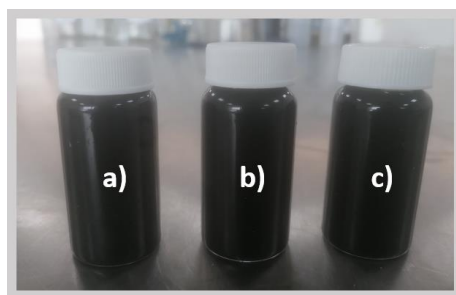


Figura 5.17 Biomazas degradadas en la obtención de nanocelulosa sintetizadas a, $\text{C}_{65}\text{t}_{30}\text{T}_{40}$.
a) bagazo de *Aloe vera*, b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de caña de azúcar

5.3.1 Rendimiento de cristales de nanocelulosa.

Después de la obtención de nanocelulosa, se determinó el rendimiento a partir de las fibras antes mencionadas para su aplicación en la fabricación de hidrogeles. Como se puede observar en la Tabla 5.5, el rendimiento de nanocelulosa aumenta a medida que disminuye el tiempo de hidrólisis; específicamente, la muestra BAV $\text{C}_{45}\text{t}_{30}\text{T}_{25}$ alcanzó un % de rendimiento del 47.63 ± 1.29 con 30 min de reacción, y a los 60 min, el rendimiento aumentó ligeramente hasta el 49.65 ± 5.21 . De manera similar, la muestra $\text{C}_{55}\text{t}_{30}\text{T}_{25}$ de PTP mostró un % de rendimiento a los 30 min de 54.31 ± 2.4 , mientras que la muestra con $\text{C}_{55}\text{t}_{60}\text{T}_{25}$ mostró valores de rendimiento de alrededor del 55.18 ± 0.03 . Así mismo el bagazo de caña de azúcar mostro cambios significativos de BCA $\text{C}_{55}\text{t}_{30}\text{T}_{25}$ con un % de rendimiento de 42.70 ± 2.29 a 44.56 ± 3.77 en la muestra BCAC $\text{C}_{55}\text{t}_{60}\text{T}_{25}$. Este comportamiento podría atribuirse a que tiempos más largos de exposición al H_2SO_4 provoquen la ruptura y desintegración de las regiones amorfas de la celulosa.

Tabla 5.5 Rendimiento de los cristales de nanocelulosa obtenida de las diferentes biomásas de BAV, PTP y BCA.

% DE RENDIMIENTO			
MUESTRA	CNC-BAV	CNC-PTP	CNC-BCA
C₄₅t₃₀T₂₅	47.63 ± 1.29	57.22 ± 1.45	44.48 ± 3.44
C₄₅t₃₀T₄₀	47.57 ± 0.03	57.99 ± 2.81	44.90 ± 0.55
C₄₅t₃₀T₄₅	49.90 ± 5.86	59.21 ± 2.50	42.23 ± 2.35
C₄₅t₃₀T₅₀	48.65 ± 5.10	58.75 ± 1.04	45.45 ± 1.64
C₄₅t₆₀T₂₅	48.72 ± 5.13	57.20 ± 1.29	45.52 ± 2.12
C₄₅t₆₀T₄₀	49.65 ± 5.21	51.98 ± 9.77	43.61 ± 2.60
C₄₅t₆₀T₄₅	48.47 ± 1.19	50.03 ± 6.40	42.17 ± 0.75
C₄₅t₆₀T₅₀	48.77 ± 4.98	49.22 ± 5.70	44.27 ± 0.76
C₅₅t₃₀T₂₅	46.61 ± 1.27	54.31 ± 2.40	42.70 ± 2.29
C₅₅t₃₀T₄₀	48.85 ± 1.99	56.79 ± 5.60	44.05 ± 0.83
C₅₅t₃₀T₄₅	48.50 ± 5.19	58.26 ± 2.09	45.00 ± 0.54
C₅₅t₃₀T₅₀	49.60 ± 2.73	58.78 ± 0.94	42.35 ± 2.06
C₅₅t₆₀T₂₅	49.61 ± 4.79	55.18 ± 0.03	44.56 ± 3.77
C₅₅t₆₀T₄₀	45.06 ± 9.01	55.80 ± 0.20	42.98 ± 2.89
C₅₅t₆₀T₄₅	46.19 ± 0.92	56.82 ± 0.49	44.04 ± 0.39
C₅₅t₆₀T₅₀	46.65 ± 1.30	57.54 ± 0.54	42.23 ± 1.19
C₆₅t₁₅T₂₅	48.39 ± 2.59	56.05 ± 2.97	45.70 ± 1.94

5.3.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Posterior a los tratamientos aplicados de hidrólisis alcalina e hidrólisis ácida, para obtener los cristales de nanocelulosa CNC, se caracterizó cada una de las muestras obtenidas. En la Figura 5.18 se observan las muestras de BAV, PTP y BCA con tratamiento de H₂SO₄ al 65% peso. En la Figura 5.19 se pueden observar los espectros de los CNC obtenidos de la biomásas de bagazo de *Aloe vera*, la intensidad de la señal 3329 cm⁻¹ disminuye, atribuido a la

vibración de estiramiento del grupo OH enlace intermolecular del hidrógeno del agua y la celulosa, las bandas de 2917 y 2841 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico de los grupos CH_3 y CH_2 en la celulosa y se presentan con pequeños desplazamientos y de manera más intensa, conforme aumenta la concentración, 1730 cm^{-1} se observa que esta banda se intensifica en la concentración del 45% peso y va disminuyendo en el aumento de la concentración, corresponde al C-O y C=O de los grupos ésteres, acetílicos y urónicos de la pectina y hemicelulosa, así también se le puede atribuir ésteres y enlaces carboxilo de la lignina, la señal presente en el 1602 cm^{-1} paulatinamente disminuye con los tratamientos, y se puede atribuir a la vibración del enlace C=C aromático presente en la lignina.

La señal presente en la banda de 1417 cm^{-1} corresponde a la zona amorfa de la celulosa I y la de 1258 cm^{-1} se debe a la vibración de C-O en anillo de guayacol perteneciente a la lignina, estas bandas que se presentan en baja intensidad, también presenta cambios en la separación de bandas de 1108 a 897 cm^{-1} en las concentraciones 5550 y 6525 cm^{-1} de HAC, esta región corresponde a la lignina, estiramiento de C-O-C de enlaces glicosídicos de xilanos, vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces β -O-4 en unidades de guayacol, extraíbles deformación del OH fuera del plano de los ácidos carboxílicos vibración y estiramiento de C-O-C y CH en enlaces β - glicosídicos en celulosa [26, 105-110].

Los espectros de la nanocelulosa obtenida de la biomasa de pseudotallo de plátano se presentan en la Figura 5.20 donde se pueden observar bandas características a este residuo lignocelulósico, la intensidad de la señal 3329 cm^{-1} atribuido a la vibración de estiramiento del grupo OH enlace intermolecular del hidrógeno del agua y la celulosa, se observa la banda amplia característica; sin embargo, se puede apreciar más angosta y con más intensidad en la concentración del 45% y la temperatura de 50 °C. No obstante, conforme aumenta la concentración y la temperatura, paulatinamente pierde intensidad, la banda en la señal 2924 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico de CH_2 en la celulosa y se puede apreciar en los diferentes tratamiento de extracción de nanocelulosa, 1730 cm^{-1} se observa que esta banda presenta mayor intensidad en el tratamiento de 60 minutos con una concentración de 55% y corresponde al C-O y C=O de los grupos ésteres, acetílicos y urónicos de la pectina y hemicelulosa, así también se le puede atribuir ésteres y enlaces carboxilo de la lignina. La señal presente en el 1602 cm^{-1} conserva su intensidad en los diferentes tratamientos, y se

puede atribuir a la vibración del enlace C=C aromático presente en la lignina, las bandas en la región de 1372 y 1320 corresponden a las vibraciones de flexión de los grupos de CO, CH₃ y CH₂ correspondientes a la celulosa, el plano de 1112 cm⁻¹, vibraciones de estiramiento de C-O-C de enlaces glicosídicos de xilanos presentes en la lignina. así mismo se observa el aumento de la intensidad en las diferentes muestras de la señal encontrada en el plano de 1022 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces β-O-4 en unidades de guayacol perteneciente a la lignina, la cual aumenta la intensidad con los diferentes tratamientos, la señal que se encuentra en la banda de 898 se atribuye a la vibración y estiramiento de C-O-C y CH en enlaces β-glicosídicos en celulosa, las señales de las bandas correspondientes a la banda de 782 cm⁻¹ y 670 cm⁻¹, corresponden al estiramiento C-C del anillo de piranosa pertenecientes la lignina y estiramiento de C-O-H

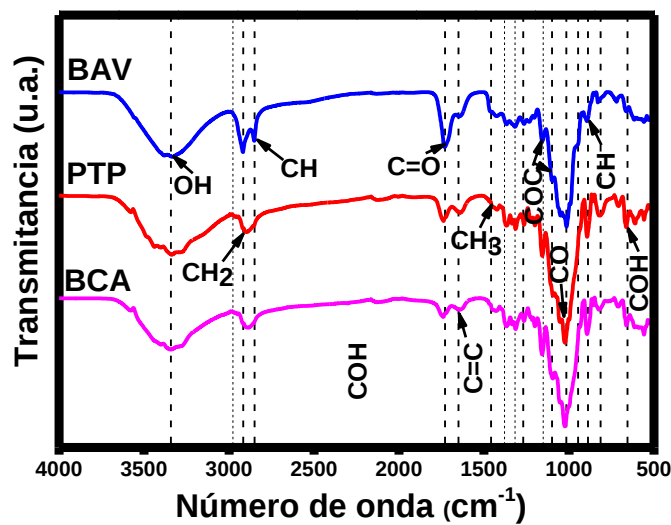


Figura 5.18 Espectros de transmitancia FTIR de muestras de nanocelulosa pretratadas con H₂SO₄ a 65 % en peso, temperaturas de 25 °C y tiempo de reacción de 15 min.

La Figura 5.21 presenta los espectros del bagazo de caña de azúcar la intensidad de la señal 3329 cm⁻¹ atribuido a la vibración de estiramiento del grupo OH enlace intermolecular del hidrógeno del agua y la celulosa, se observa con mayor intensidad en la concentración del 45% y la temperatura de 50 °C y disminuye al aumentarse la temperatura y la concentración, la banda en la señal 2917 cm⁻¹ corresponden al estiramiento simétrico de CH₂ en la celulosa con ligeros desplazamientos en cada uno de los diferentes tratamientos, las bandas correspondientes a las señales presentes del 1510 y 1258 cm⁻¹ de la lignina son estiramientos

de C=C de anillos aromáticos, vibración de C-O en anillo guayacol, la señal observada en 1160 cm^{-1} estiramiento asimétrico y simétrico de C-O-C en celulosa y hemicelulosa, la región de 1417 y 1377 cm^{-1} correspondiente a la zona amorfa de la celulosa grupo CH_2 asimétrico y vibraciones de flexión de los grupos de CO y CH_3 , la señal que se ve de 1031 cm^{-1} vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces $\beta\text{-O-4}$ en unidades de guayacol perteneciente a la lignina, 900 cm^{-1} vibración y estiramiento de C-O-C y CH en enlaces $\beta\text{-glucosídicos}$ en celulosa, 670 cm^{-1} estiramiento de C-O-H. Como se observa en la Tabla 5.6

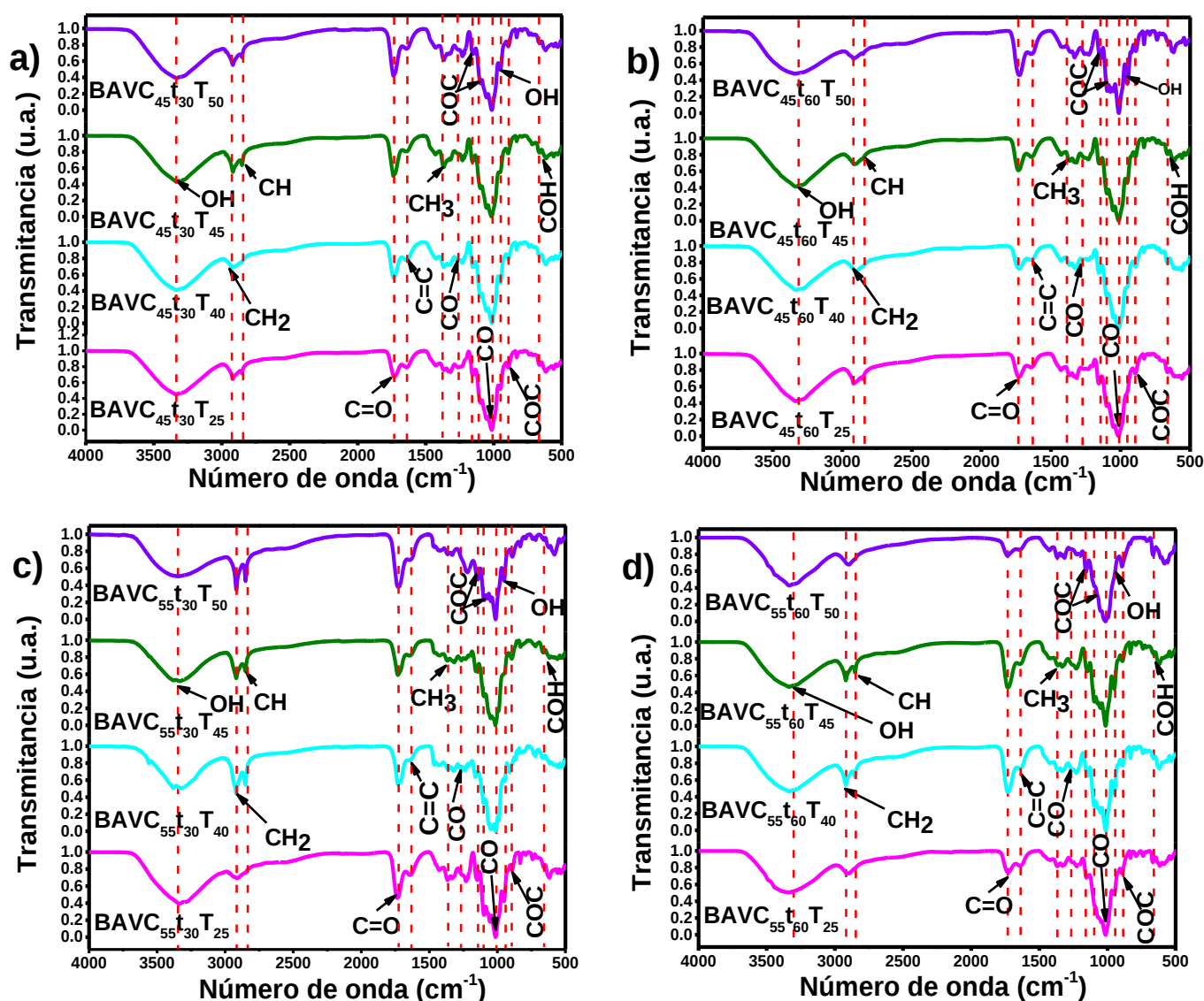


Figura 5.19 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de BAV a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) BAVC_{45t30}, b) BAVC_{45t60}, c) BAVC_{55t30}, d) BAVC_{55t60}.

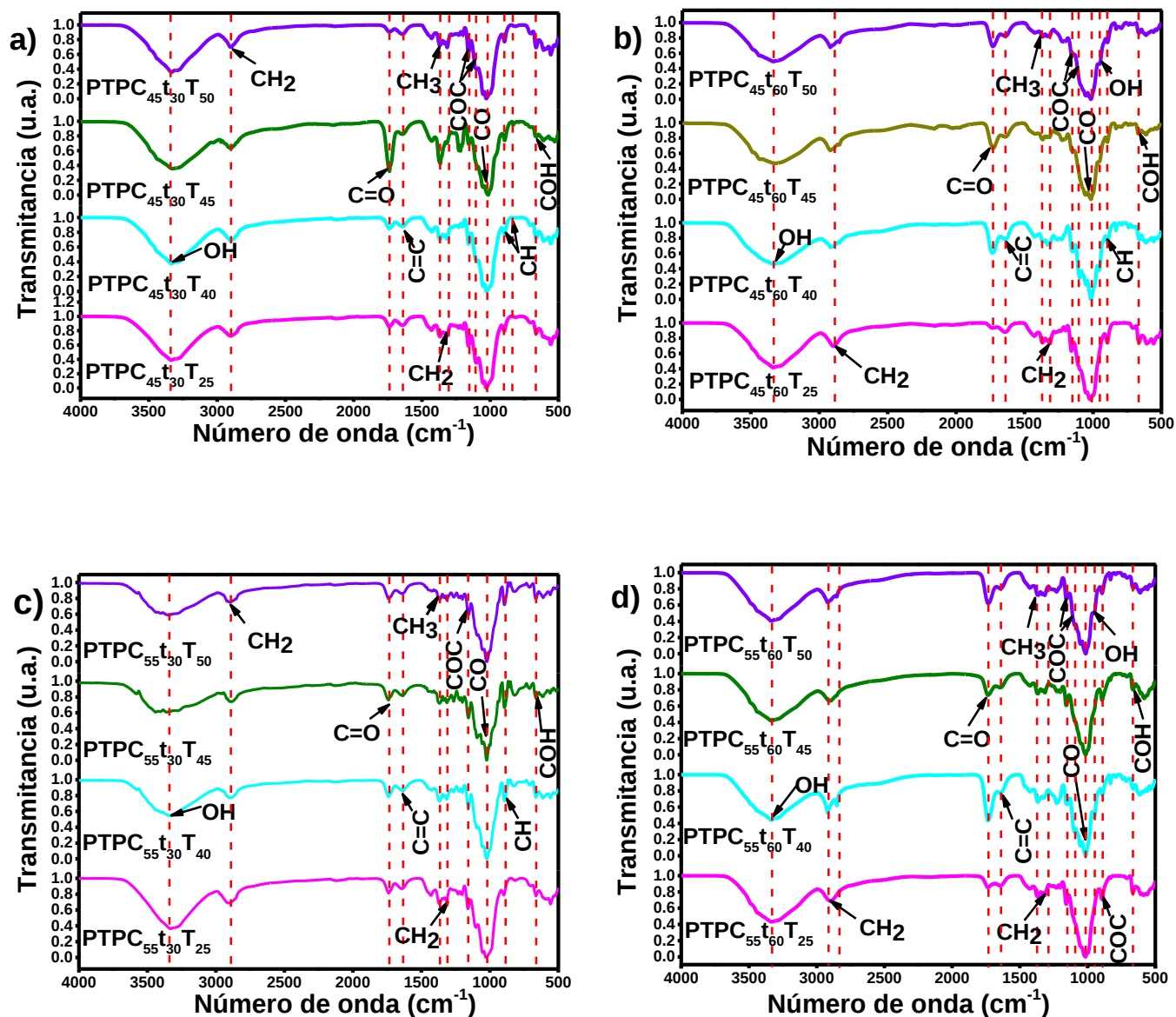


Figura 5.20 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de PTP a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) PTPC_{45t30}, b) PTPC_{45t60}, c) PTPC_{55t30}, d) PTPC_{55t60}.

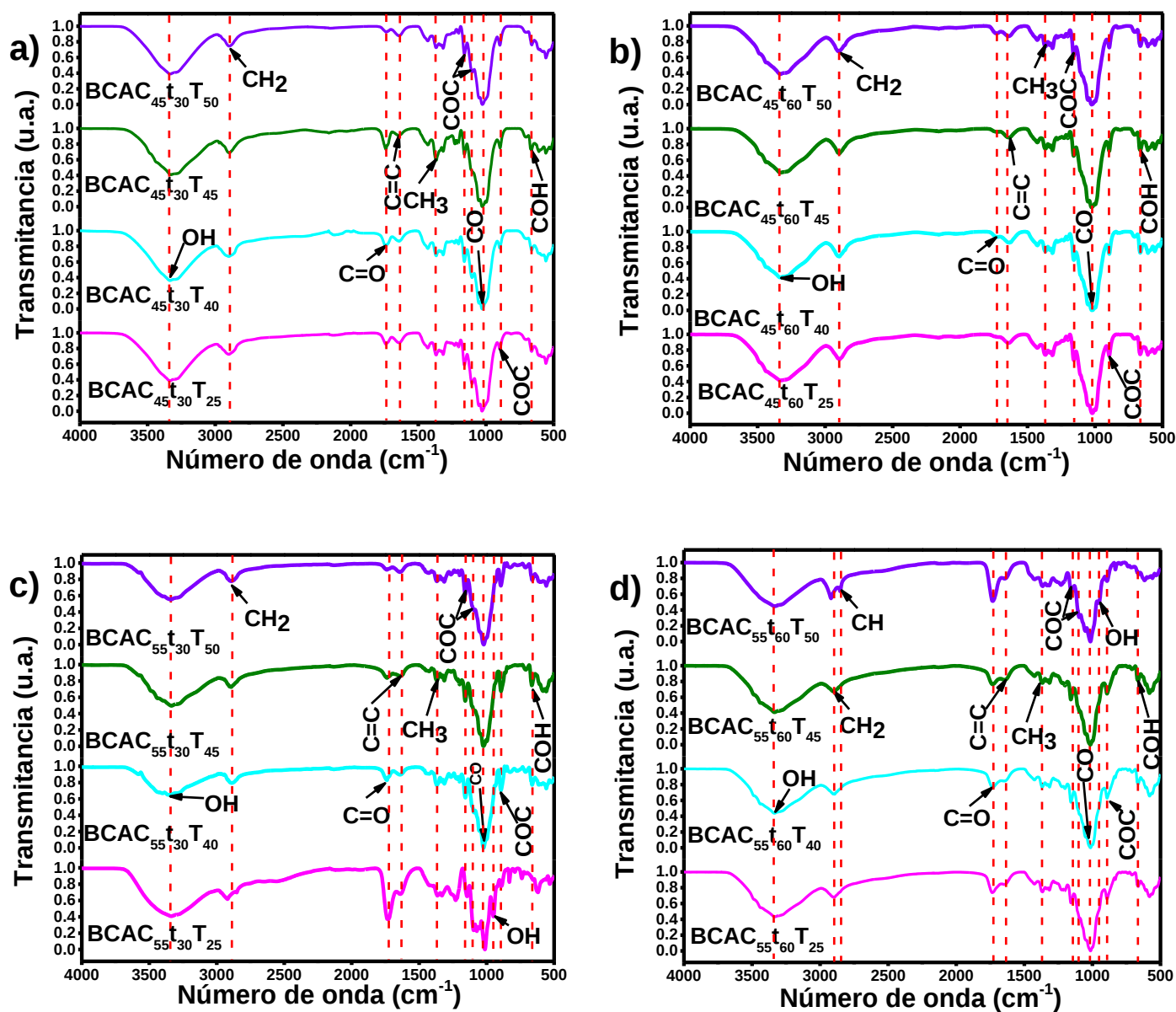


Figura 5.21 Espectros de transmitancia FTIR para muestras de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de BCA a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) $\text{BCAC}_{45}\text{t}_{30}$, b) $\text{BCAC}_{45}\text{t}_{60}$, c) $\text{BCAC}_{55}\text{t}_{30}$, d) $\text{BCAC}_{55}\text{t}_{60}$.

Tabla 5.6 Asignación de grupos funcionales en las bandas de absorción de los espectros de FTIR de la obtención de nanocelulosa.

Número de onda cm ⁻¹	Asignación de grupo funcional.	Biomasa		
		BAV	BCA	PTP
3329	Vibración de estiramiento del OH enlace intermolecular del hidrógeno de agua y de la celulosa ^{3,7} .	*	*	*
2976	Estiramiento de CH en grupos CH ₃ y CH ₂ ³	*	*	*
2917	Estiramiento asimétrico de CH ₂ en la celulosa ⁷	*	*	*
2841	Estiramiento simétrico del CH ₂ en celulosa ⁷	*	*	*
1730	C-O y C=O de los grupos ésteres acetílicos y urónicos pertenecientes a la pectina, la hemicelulosa o a los ésteres y enlaces carboxilo de la lignina ^{3,4,6} .	*	*	
1602	vibración de estiramiento simétrico del C=C aromático o anillo aromático presente en la lignina ^{3,6}	*	*	*
1510	Estiramiento de C=C de anillos aromáticos en la lignina ^{2,3,4}		*	
1465	Flexión asimétrica de CH ₂ y CH ₃ en hemicelulosa ²		*	
1427	grupo CH ₂ asimétrico presentes en la zona amorfa de celulosa I ^{2,4,6}	*	*	
1377	vibraciones de flexión de los grupos de CO y CH ₃ correspondiente a la zona amorfa de la celulosa ^{2,6}	*	*	*
1310-1314	Vibración de CH ₂ de la celulosa ^{5,6}	*	*	*
1258	vibración de C-O en anillo guayacol perteneciente a la lignina ^{1,2,3,4}	*	*	
1160	estiramiento asimétrico y simétrico de C-O-C en celulosa y hemicelulosa ^{2,3,7}	*	*	*
1108	vibraciones de estiramiento de C-O-C de enlaces glicosídicos de xilanos presentes en la lignina ²	*	*	*
1033-1020	vibraciones de C-O en grupo éster en metoxilos y enlaces β-O-4 en unidades de guayacol perteneciente a la lignina ^{1,3}	*	*	*
949	Deformación del OH fuera del plano de los ácidos carboxílicos ²	*		
900-897	vibración y estiramiento de C-O-C y CH en enlaces β- glicosídicos en celulosa. ^{2,3,7}	*	*	*
826	flexión de CH fuera del plano de unidades de guayacol en lignina ²	*	*	*
782	Estiramiento C-C del anillo de piranosa perteneciente a la lignina ²	*	*	*
670	Estiramiento de C-O-H ²	*	*	*

¹Alimohammadzadeh *et al.*, 2022; ²Cárdenas *et al.*, 2020; ³Gonultas *et al.*, 2018; ⁴Macias *et al.*, 2020; ⁵Ng L *et al.*, 2021; ⁶Shrestha *et al.*, 2021; ⁷Wahib *et al.*, 2022

Se han realizado diversos estudios en los cuales se ha observado la conversión de celulosa I a II o a celulosa amorfa, este tipo de conversión reduce la definición de algunas zonas del espectro y cambios en las intensidades de ciertas longitudes de onda. La comparación de la celulosa amorfa con cristales de celulosa, se utiliza para estudiar los cambios de cristalinidad, la cual fue definida como índice de cristalinidad mediante la relación de intensidades de $1420/893\text{ cm}^{-1}$. En la Tabla 5.7, se muestran los valores obtenidos correspondientes a los índices de cristalinidad calculados, a partir de los espectros FTIR de los CNC obtenida de las diferentes biomásas, BAV, PTP y BCA, donde se observa que la nanocelulosa procedente de BAV presenta mayor índice de cristalinidad en comparación con PTP; sin embargo, hay que señalar que esta técnica se limita a muestras que contienen cristales de celulosa I o celulosa II, ya que presenta limitaciones para mezclas de ambos constituyentes, por lo que es necesario complementar estos datos con otras técnicas como difracción de rayos X.

Tabla 5.7 Determinación de % de cristalinidad mediante FTIR, para los cristales de nanocelulosa de BAV, PTP y BCA.

% de cristalinidad 1420/893			
MUESTRA	BAV	PTP	BCA
C _{45t30} T ₂₅	80.07	94.33	89.37
C _{45t30} T ₄₀	88.63	75.41	87.24
C _{45t30} T ₄₅	99.09	93.58	92.75
C _{45t30} T ₅₀	96.91	92.84	96.51
C _{45t60} T ₂₅	66.60	92.88	82.97
C _{45t60} T ₄₀	82.64	76.54	79.78
C _{45t60} T ₄₅	77.60	83.01	62.68
C _{45t60} T ₅₀	70.79	86.69	75.23
C _{55t30} T ₂₅	89.76	92.19	88.15
C _{55t30} T ₄₀	99.65	65.23	87.10
C _{55t30} T ₄₅	83.92	61.85	92.75
C _{55t30} T ₅₀	68.01	93.57	75.78
C _{55t60} T ₂₅	65.57	83.46	65.83
C _{55t60} T ₄₀	81.82	75.98	92.76
C _{55t60} T ₄₅	81.82	66.22	80.50
C _{55t60} T ₅₀	75.36	66.49	90.55
C _{65t15} T ₂₅	83.95	92.75	91.74

En cuanto a la estructura de la celulosa, los grupos hidroxilo participan en diversos enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. Estos enlaces de hidrógeno son considerados uno de los factores clave que afectan directamente su índice de cristalinidad, lo cual, a su vez, influye en su rendimiento químico, físico y mecánico en aplicaciones prácticas, se ha establecido que la reducción de la cristalinidad se produce por la desintegración de enlaces intermoleculares, lo que provoca un desplazamiento hacia el azul en los espectros de FTIR en la señal carbonílica [116]. Para identificar los enlaces de hidrógeno, se utilizan habitualmente técnicas como la espectroscopía FTIR, el análisis FTIR in situ durante el proceso de peroxidación a diferentes temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 350 °C) y la simulación molecular. En particular, la espectroscopía infrarroja en la región de 3700 a 3000 cm^{-1} revela la superposición de dos tipos de enlaces de hidrógeno moleculares (intra e intermoleculares).

Por ejemplo, se espera que un pico cercano a 3370 cm^{-1} corresponda a enlaces de hidrógeno intramoleculares, mientras que entre 3410-3400 y 3600-3500 cm^{-1} aparecen los enlaces de hidrógeno intermoleculares. Específicamente, se ha establecido que la celulosa tipo I presenta enlaces de hidrógeno intramoleculares ($\text{O}_2\text{H}\cdots\text{O}_6$, $\text{O}_3\text{H}\cdots\text{O}_5$) en el intervalo de 3455-3410 y 3375-3250 cm^{-1} , mientras que los enlaces de hidrógeno intermoleculares ($\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_3$) aparecen en el intervalo de 3310-3230 cm^{-1} . Además, la vibración de valencia de los grupos OH unidos a nitrógeno se encuentra entre 3570 y 3450 cm^{-1} . Estas asignaciones han sido corroboradas mediante técnicas computacionales [117], confirmando que el número de enlaces de hidrógeno está relacionado con la intensidad de las bandas en los resultados infrarrojos, aunque la posición exacta de la banda puede variar según la fuente [118]. En el caso de la celulosa II (que presenta orientación paralela y antiparalela respecto a la celulosa I), puede presentar enlaces de hidrógeno intermoleculares $\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_2'$ y enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O}_2\text{H}\cdots\text{O}_6$ y $\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_2'$ (ligados a la celulosa I) [119].

Por lo tanto, es evidente que aún existe debate sobre un refinamiento específico para asignar con precisión los enlaces de hidrógeno en la celulosa. Por esta razón, se realizó un análisis sistemático variando la concentración de la solución ácida, la temperatura y el tiempo de reacción, con el fin de evaluar los cambios en la posición de las longitudes de onda de los enlaces de hidrógeno durante el proceso de aislamiento de los CNC.

Las figuras 5.18-5.21 muestran los espectros infrarrojos de la celulosa nanocrystalina obtenida a partir de fuentes de BAV, PTP y BCA bajo diferentes condiciones de síntesis, así como las figuras 5.23-5.25 el análisis de la derivada de segundo orden en la región de 3600 a 3000 cm^{-1} para identificar los tipos de enlaces de hidrógeno y los grupos OH libres [102].

Como se sabe, una derivada de primer orden es la tasa de cambio de la absorción con respecto a la longitud de onda, comienza y termina en cero. La segunda derivada representa una banda negativa con un mínimo en la misma longitud de onda que el máximo en la banda de orden cero; además, muestra dos bandas positivas adicionales a cada lado de la banda principal. Suponiendo que el espectro de orden cero cumple la ley de Beer, existe una relación lineal similar entre la concentración y la amplitud para los espectros derivados, que se expresa como: $\frac{d^n A(\lambda)}{d\lambda^n} = \frac{d^n \alpha(\lambda)}{[d\lambda]^n} bc$. Donde, A es la absorbancia dependiente del número de onda, α es el coeficiente de absorción, b es la longitud del camino óptico y c es la concentración de la muestra [120-122].

La segunda derivada se ajustó en el intervalo de 3600-3000 cm^{-1} utilizando un modelo de proceso gaussiano. La Figura 5.22 ilustra la representación de los enlaces de hidrógeno (intramoleculares e intermoleculares) para cada tipo de celulosa, las Tablas 5.8-5.10 presentan los datos específicos ajustados de este análisis.

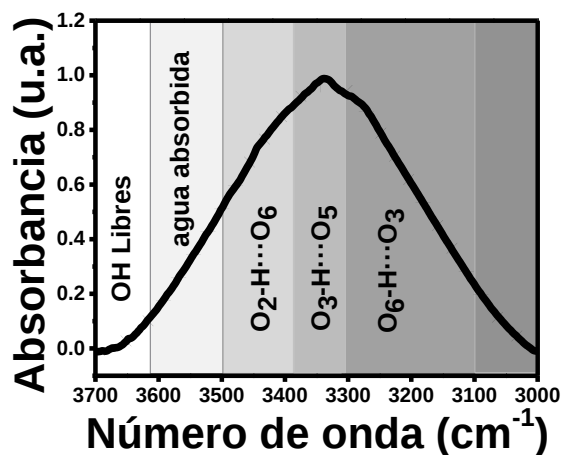
Las Tablas 5.11-5.13 muestran las energías y distancias de los enlaces de hidrógeno para enlaces intramoleculares e intermoleculares, según los resultados del análisis de la segunda derivada. En general, las muestras recién preparadas de BAV mostraron enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O}_3\text{H}\cdots\text{O}_3$ en el intervalo de 3394 a 3312 cm^{-1} . Los números de onda entre 3511 a 3425 cm^{-1} corresponden a enlaces de hidrógeno intramoleculares $\text{O}_2\text{H}\cdots\text{O}_3$, y los enlaces de hidrógeno intermoleculares $\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_3'$ se ubicaron entre 3299 y 3115 cm^{-1} . De manera similar, en las muestras PTP, los intervalos fueron de 3394-3312 cm^{-1} ($\text{O}_3\text{H}\cdots\text{O}_5$), 3493-3327 cm^{-1} ($\text{O}_2\text{H}\cdots\text{O}_6$) y 3309-3138 cm^{-1} ($\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_3'$), para enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares, respectivamente. Como era de esperar, tanto las energías como las distancias de los enlaces de hidrógeno varían ligeramente según el tipo de fuente y las condiciones experimentales, debido al grado de agitación, que puede modificar el índice de cristalinidad final. Por ejemplo, la variación en las energías de enlace de hidrógeno del enlace $\text{O}_6\text{H}\cdots\text{O}_3$ puede variar hasta un 33.6 %, dependiendo de las condiciones

experimentales, pasando de 25.53 a 38.47 kJ/mol en el caso de BAV, y de 25.16 a 37.39 kJ/mol para PTP.

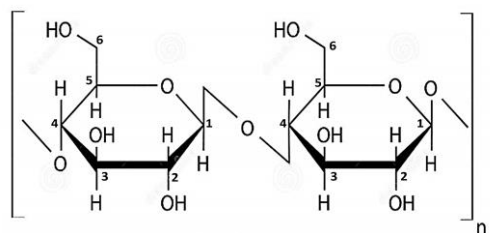
Además, las distancias de enlace los enlaces de hidrógeno en los diferentes tipos de enlaces y grupos OH libres presentan variaciones, lo que demuestra que, en condiciones experimentales, la celulosa puede presentar diferentes propiedades. En particular, las distancias de los enlaces de hidrógeno oscilaron entre 2.73 y 2.83 Å para BAV, Además, las distancias de enlace H_3^{-1} en los diferentes tipos de enlaces y grupos OH libres presentan variaciones, lo que demuestra que, en condiciones experimentales, la celulosa puede presentar diferentes propiedades. En particular, las distancias de los enlaces de hidrógeno oscilaron entre 2.73 y 2.83 Å para BAV y entre 2.73 y 2.83 Å para PTP, lo que representa variaciones del 3.7 % y el 3.4 %, respectivamente. Los resultados sugieren que ambas fuentes contienen predominantemente celulosa cristalina tipo I [120, 123] [124, 125]

Las variaciones en los grupos $O_2 H$ y $O_2 H$ libres se correlacionaron con la cantidad de agua adsorbida, que se modifica según los parámetros experimentales utilizados durante el proceso de aislamiento.

Se espera que la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares en las muestras mejore la resistencia de los enlaces entre las fibras de celulosa, mejorando así las propiedades mecánicas, mientras que los enlaces de hidrógeno intramoleculares refuerzan la cohesión de las moléculas de celulosa, facilitando la penetración de reactivos químicos y mejorando las áreas cristalinas. Al analizar el contenido relativo de tres tipos de enlaces de hidrógeno y grupos OH libres en BAV y PTP, se observa que, en general, ambas fuentes muestran mayores proporciones de enlaces intramoleculares $O_3H \cdot O_5$ y $O_2H \cdot O_6$, aunque los enlaces intermoleculares $O_6H \cdot O_3'$ aumentan considerablemente utilizando PTP como fuente, Tablas 5.8-5.10. El análisis confirma que, aunque existen ambos tipos de enlaces de hidrógeno, el índice de cristalinidad está determinado principalmente por los enlaces de hidrógeno intramoleculares. Probablemente, durante el procedimiento experimental, el $O_6H \cdots O_3'$ se rompe para formar nuevos enlaces de hidrógeno incluso en áreas amorfas [102].

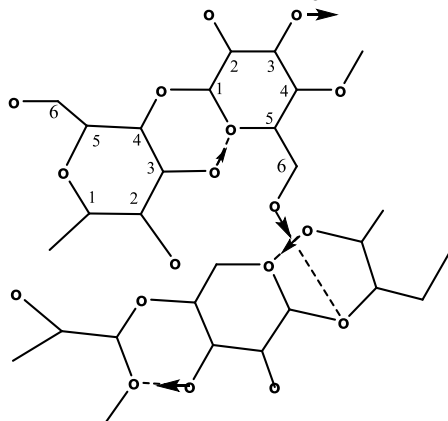


Celulosa



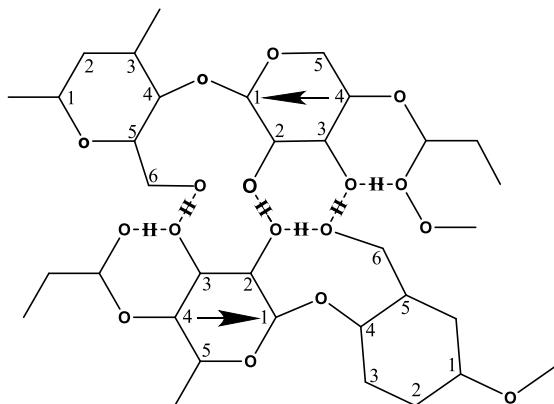
Celulosa I

Intramolecular: O₃-H O₅
Intermolecular: O₆H O₄



Celulosa II

Intramolecular: O₃-H O₅
Intermolecular: O₂H O₆



Celulosa II

Intramolecular: O₃-H O₅

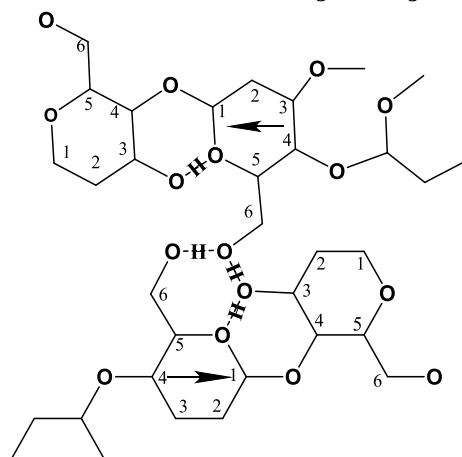


Figura 5.22 Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares.

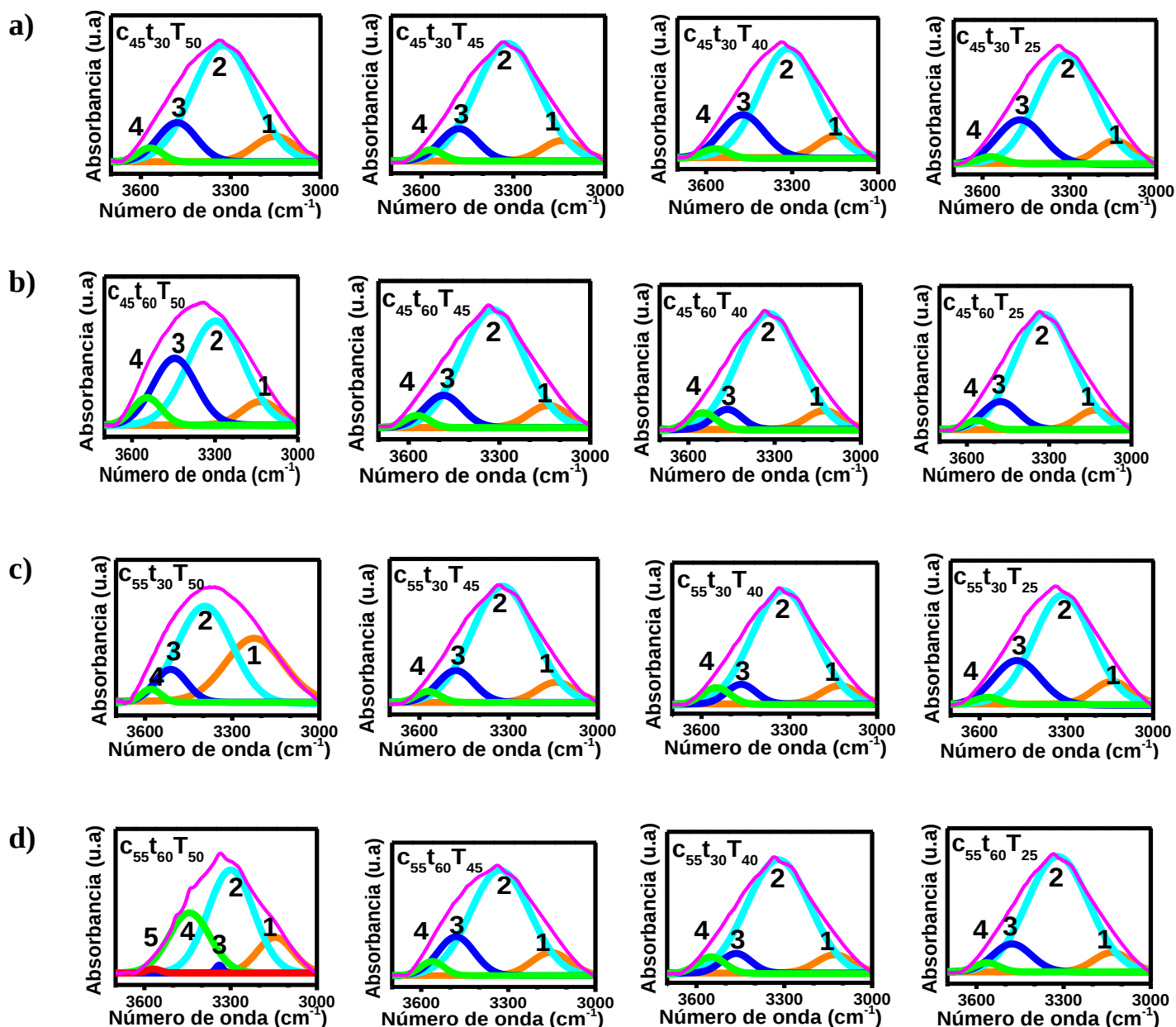


Figura 5.23 Espectros de la segunda derivada de FTIR de las muestras de cristales nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de BAV, con diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) $\text{BAVC}_{45\text{t}30}$, b) $\text{BAVC}_{45\text{t}60}$, c) $\text{BAVC}_{55\text{t}30}$, d) $\text{BAVC}_{55\text{t}60}$.

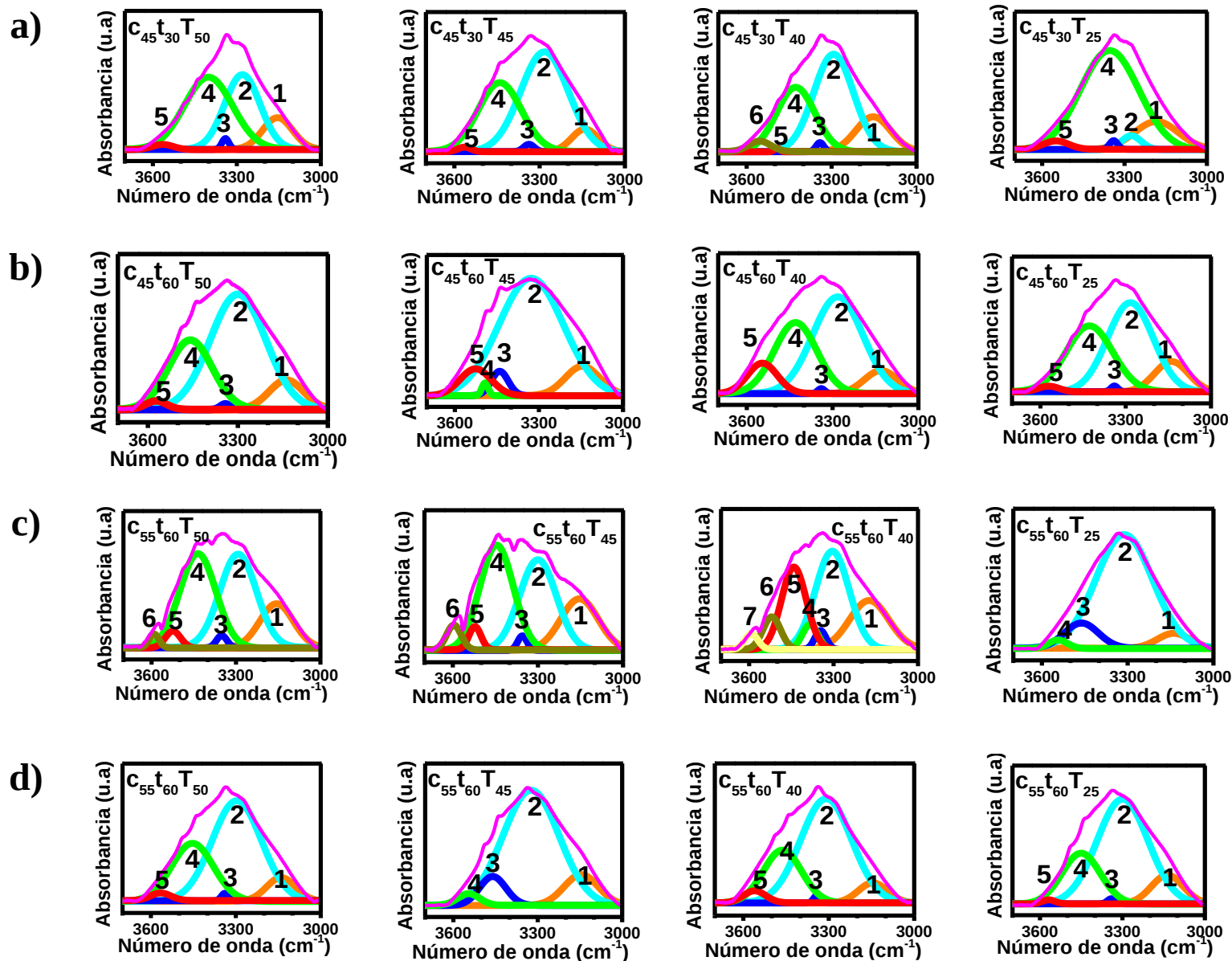


Figura 5.24 Espectros de la segunda derivada de FTIR de muestras de cristales de nanocelulosa pretratadas con H_2SO_4 de PTP a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) PTPC₄₅30, b) PTPC₄₅60, c) PTPC₅₅30, d) PTPC₅₅60.

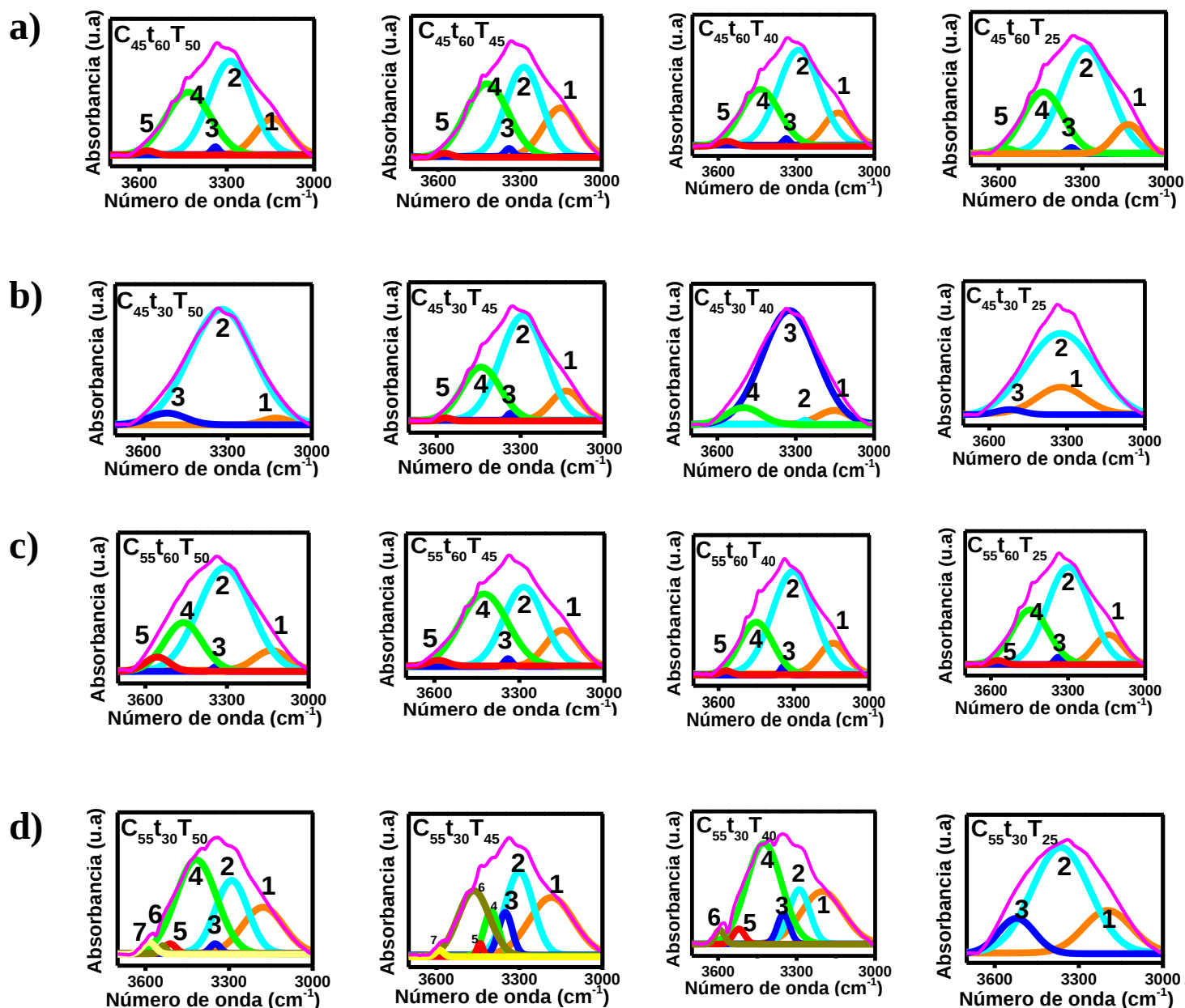


Figura 5.25 Espectros de la segunda derivada de FTIR de muestras de cristales de nanocelulosa pretratadas con H₂SO₄ de BCA a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de reacción, a) BCAC₄₅t₃₀, b) BCAC₄₅t₆₀, c) BCAC₅₅t₃₀, d) BCAC₅₅t₆₀.

Tabla 5.8 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa de bagazo de *Aloe vera*

Fuente CNCBAV	Asignación de grupos O ₆ -H·O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₃ -H·O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₂ -H·O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹		Asignación de grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹	
	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado / cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado / cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado / cm ⁻¹	Relación de área %
BAVC _{45t30} T ₂₅	3142	8.847	3312	67.057	3470	22.152	3571	1.944
BAVC _{45t30} T ₄₀	3149	8.595	3314	68.089	3472	20.540	3568	2.776
BAVC _{45t30} T ₄₅	3140	8.243	3319	76.634	3477	12.285	3570	2.837
BAVC _{45t30} T ₅₀	3151	10.578	3325	70.993	3478	14.948	3570	3.482
BAVC _{45t60} T ₂₅	3134	7.755	3320	78.031	3477	11.768	3564	2.445
BAVC _{45t60} T ₄₀	3127	7.477	3320	80.843	3464	6.438	3549	5.242
BAVC _{45t60} T ₄₅	3139	8.796	3322	75.834	3485	12.270	3572	3.100
BAVC _{45t60} T ₅₀	3135	8.451	-	--	3445	27.986	3545	7.739
	3297	55.825						
BAVC _{55t30} T ₂₅	3159	11.303	3333	74.043	3493	10.940	3570	3.714
BAVC _{55t30} T ₄₀	-	-	3327	91.443	3395	1.559	3562	0.941
					3495	6.057		
BAVC _{55t30} T ₄₅	3115	2.561	-	-	3425	36.839	3552	5.204
	3284	55.396	-	-	-	-	-	-
BAVC _{55t30} T ₅₀	3224	35.042	3394	52.139	3511	10.268	3579	2.550
BAVC _{55t60} T ₂₅	3145	10.416	-	-	3442	36.256	3569	1.312
	3294	52.016						
BAVC _{55t60} T ₄₀	3155	8.958	3324	69.047	3477	18.162	3561	3.833
BAVC _{55t60} T ₄₅	3153	10.010	3328	70.337	3479	15.911	3561	3.742
BAVC _{55t60} T ₅₀	3145	14.849	3339	0.643	3443	28.878	3568	0.691
	3299	54.939						

Tabla 5.9 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa en pseudotallo de plátano

Fuente CNCPTP	Asignación de grupos O ₆ -H·O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₃ -H·O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₂ -H·O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹		Asignación de grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹	
	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %
PTPC _{45t30} T ₂₅	3183	16.192	3339	0.922	3354	76.521	3549	2.799
	3275	3.567						
PTPC _{45t30} T ₄₀	3153	15.376	-	-	3341	0.879	3554	2.924
	3292	49.115			3426	31.460		
					3493	0.245		
PTPC _{45t30} T ₄₅	3140	7.019	3337	0.902	3440	35.113	3565	0.703
	3282	56.262						
PTPC _{45t30} T ₅₀	3154	13.101	-	-	3340	1.052	3564	1.475
	3280	36.471			3401	47.901		
PTPC _{45t60} T ₂₅	3138	12.399	3339	0.462	3427	36.762	3571	1.393
	3283	48.985						
PTPC _{45t60} T ₄₀	3130	8.006	3339	0.361	3429	31.430	3545	9.463
	3281	50.740						
PTP _{45t60} T ₄₅	3144	10.147	3327	76.551	3440	4.144	3526	8.356
					3492	0.802		
PTPC _{45t60} T ₅₀	3138	9.581	-	-	3341	0.526	3572	1.685
	3299	59.863			3458	28.344		
PTPC _{55t30} T ₂₅	3138	6.065	3312	81.165	3461	10.747	3543	2.023
PTPC _{55t30} T ₄₀	3173	21.898	-	-	3346	2.488	3519	6.728
					3383	4.533	3592	2.357
	3304	38.374			3441	23.622		
PTPC _{55t30} T ₄₅	3153	20.020	-	-	3354	1.428	3522	2.906
	3300	34.879			3445	36.934	3596	3.833
PTPC _{55t30} T ₅₀	3155	16.760	-	-	3350	1.459	3524	2.945
	3292	38.715			3435	38.554	3591	1.567
PTPC _{55t60} T ₂₅	3136	11.059	-	-	3340	0.481	3568	0.623
	3299	64.267			3450	23.569		
PTPC _{55t60} T ₄₀	3145	7.079	3339	0.669	3462	24.358	3560	3.257
	3309	64.636						
PTPC _{55t60} T ₄₅	3145	12.391	3323	75.698	3460	8.940	3545	2.971
PTPC _{55t60} T ₅₀	3140	8.266	3338	0.628	3453	29.456	3565	1.879
	3296	59.770						

Tabla 5.10 Tipos de enlaces de hidrógeno presentes en los cristales de celulosa de bagazo de caña de azúcar

Fuente CNCBCA	Asignación de grupos O ₆ -H··O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₃ -H··O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹		Asignación de grupos O ₂ -H··O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹		Asignación de grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹	
	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %	Centro del pico ajustado/ cm ⁻¹	Relación de área %
BCA _{45t30} T ₂₅	-	-	3324	-	-	-	3521	-
BCA _{45t30} T ₄₀	3265	0.424	3323	85.381	3499	8.289	-	-
	3152	5.905	-	-	-	-	-	-
BCA _{45t30} T ₄₅	3291	60.537	3335	0.653	3441	26.617	-	-
	3136	11.722						
BCA _{45t30} T ₅₀	3127	2.245	3320	92.406	-	-	3515	5.348
BCA _{45t60} T ₂₅	3286	59.826	3338	0.638	3440	29.110	3567	0.621
	3135	9.801						
BCA _{45t60} T ₄₀	3290	55.089	3339	0.614	3439	30.241	3566	1.192
	3139	12.862						
BCA _{45t60} T ₄₅	3286	39.054	3340	0.813	3421	38.592	3577	0.684
	3151	20.855						
BCA _{45t60} T ₅₀	3287	48.959	3339	0.710	3431	34.711	3571	0.768
	3143	14.849						
BCA _{55t30} T ₂₅	3197	21.641	-	-	3364	64.773	3522	13.584
BCA _{55t30} T ₄₀	3289	14.848	3350	4.914	3424	46.986	3593	1.788
	3201	29.129					3520	2.331
BCA _{55t30} T ₄₅					3464	24.700		
	3184	30.812	3300	28.054	3442	0.880	3589	0.667
					3401	7.897		
BCA _{55t30} T ₅₀	3290	27.742	3349	1.141	3417	45.262	3588	1.855
	3178	22.057					3537	0.575
							3511	1.365
BCA _{55t60} T ₂₅	3298	58.470	3338	0.696	3447	27.803	3572	0.739
	3141	12.290						
BCA _{55t60} T ₄₀	3143	12.257	3340	0.798	3450	25.172	3569	0.626
			3303	61.145				
BCA _{55t60} T ₄₅	3284	39.780	3339	0.776	3425	42.899	3585	1.304
	3148	15.239						
BCA _{55t60} T ₅₀	3308	65.987	3339	0.389	3460	21.629	3556	4.074
	3136	7.918						

Tabla 5.11 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de *Aloe vera*.

Fuente CNCBAV	Asignación de grupos O ₆ -H··O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₃ -H··O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₂ -H··O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹			Asignación de grupos Grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹		
	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)
BAVC₄₅t₃₀T₂₅	3142	36.534	2.737	3312	24.586	2.775	3470	13.093	2.811	3571	5.746	2.833
BAVC₄₅t₃₀T₄₀	3149	36.031	2.738	3314	24.441	2.775	3472	12.948	2.811	3568	5.965	2.833
BAVC₄₅t₃₀T₄₅	3140	36.678	2.736	3319	24.077	2.777	3477	12.584	2.812	3570	5.819	2.833
BAVC₄₅t₃₀T₅₀	3151	35.887	2.739	3325	23.640	2.778	3478	12.511	2.812	3570	5.819	2.833
BAVC₄₅t₆₀T₂₅	3134	37.110	2.735	3320	24.004	2.777	3477	12.584	2.812	3564	6.256	2.832
BAVC₄₅t₆₀T₄₀	3127	37.613	2.733	3320	24.004	2.777	3464	13.530	2.809	3549	7.347	2.828
BAVC₄₅t₆₀T₄₅	3139	36.750	2.736	3322	23.859	2.777	3485	12.002	2.814	3572	5.674	2.834
BAVC₄₅t₆₀T₅₀	3135	37.038	2.735	-	-	-	3445	14.912	2.805	3545	7.638	2.828
	3297	25.677	2.772									
BAVC₅₅t₃₀T₂₅	3159	35.312	2.740	3333	23.058	2.780	3493	11.420	2.816	3570	5.819	2.833
BAVC₅₅t₃₀T₄₀	-	-	-	3327	23.229	2.778	3395	18.549	2.794	3562	6.401	2.831
							3495	11.275	2.816			
BAVC₅₅t₃₀T₄₅	3115	38.476	2.731	-	-	-	3425	16.366	2.800	3552	7.128	2.829
	3284	26.623	2.769	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BAVC₅₅t₃₀T₅₀	3224	30.637	2.755	3394	18.621	2.793	3511	10.111	2.820	3579	5.165	2.835
BAVC₅₅t₆₀T₂₅	3145	36.318	2.737				3442	15.130	2.804	3569	5.892	2.833
	3294	25.895	2.771									
BAVC₅₅t₆₀T₄₀	3155	35.599	2.740	3324	23.713	2.778	3477	12.584	2.812	3561	6.474	2.831
BAVC₅₅t₆₀T₄₅	3153	35.743	2.739	3328	23.422	2.779	3479	12.438	2.813	3561	6.474	2.831
BAVC₅₅t₆₀T₅₀	3145	36.318	2.737	3339	22.622	2.781	3443	15.057	2.805	3568	5.965	2.833
	3299	25.532	2.772									

Tabla 5.12 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de pseudotallo de plátano.

Fuente CNC/PTP	Asignación de grupos O ₆ -H··O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₃ -H··O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₂ -H··O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹			Asignación de grupos Grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹		
	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)
PTPC _{45t30} T ₂₅	3183	33.586	2.746	3339	22.622	2.781	3354	21.531	2.784	3549	7.347	2.828
	3275	27.277	2.767									
	3153	35.743	2.739				3341	22.477	2.782			
PTPC _{45t30} T ₄₀	3292	26.041	2.770	-	-	-	3426	16.294	2.801	3554	6.983	2.755
							3493	11.420	2.816			
PTPC _{45t30} T ₄₅	3140	36.678	2.736	3337	22.768	2.781	3440	15.275	2.804	3565	6.183	2.832
	3282	26.768	2.768									
PTPC _{45t30} T ₅₀	3154	35.671	2.739	-	-	-	3340	22.549	2.781	3564	6.256	2.832
	3280	26.914	2.768				3401	18.112	2.795			
PTPC _{45t60} T ₂₅	3138	36.822	2.736	3339	22.622	2.781	3427	16.221	2.801	3571	5.746	2.833
	3283	26.695	2.768									
PTPC _{45t60} T ₄₀	3130	37.397	2.734	3339	22.622	2.781	3429	16.075	2.801	3545	7.638	2.828
	3281	26.841	2.768									
PTPC _{45t60} T ₄₅	3144	36.390	2.737	3327	23.495	2.778	3440	15.275	2.804	3526	9.020	2.823
							3492	11.493	2.816			
PTPC _{45t60} T ₅₀	3138	36.822	2.736	-	-	-	3341	22.477	2.782	3572	5.674	2.834
	3299	25.532	2.772				3458	13.966	2.808			
PTPC _{55t30} T ₂₅	3138	36.822	2.736	3312	24.586	2.775	3461	13.748	2.809	3543	7.783	2.827
	3173	34.305	2.744				3346	22.113	2.783			
PTPC _{55t30} T ₄₀	3304	25.168	2.773	-	-	-	3383	19.422	2.791	3519	9.529	2.755
							3441	15.203	2.804			
PTPC _{55t30} T ₄₅	3153	35.743	2.739	-	-	-	3354	21.531	2.784	3522	9.311	2.822
	3300	25.459	2.772				3445	14.912	2.805			
PTPC _{55t30} T ₅₀	3155	35.599	2.740	-	-	-	3350	21.822	2.784	3524	9.165	2.823
	3292	26.041	2.770				3435	15.639	2.803			
PTPC _{55t60} T ₂₅	3136	36.966	2.735	-	-	-	3340	22.549	2.781	3568	5.965	2.833
	3299	25.532	2.772				3450	14.548	2.806			
PTPC _{55t60} T ₄₀	3145	36.318	2.737	3339	22.622	2.781	3462	13.675	2.809	3560	6.547	2.831
	3309	24.804	2.774									
PTPC _{55t60} T ₄₅	3145	36.318	2.737	3323	23.786	2.777	3460	13.821	2.808	3545	7.638	2.828
PTPC _{55t60} T ₅₀	3140	36.678	2.736	3338	22.695	2.781	3453	14.330	2.807	3565	6.183	2.832
	3296	25.750	2.771									

Tabla 5.13 Energías y distancias en los enlaces de hidrógeno de los cristales de nanocelulosa del bagazo de caña de azúcar.

Fuente CNCBCA	Asignación de grupos O ₆ -H··O ₃ (celulosa I) 3100-3310 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₃ -H··O ₅ 3310-3340 cm ⁻¹			Asignación de grupos O ₂ -H··O ₆ 3340-3500 cm ⁻¹			Asignación de grupos Grupos OH Libres OH (2) 3560-3513 cm ⁻¹ OH (6) 3577-3579 cm ⁻¹		
	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)	Posición de la banda (cm ⁻¹)	EH (kJ/mol)	R (Å)
BCA _{45t30} T ₂₅	-	-	-	3324	23.713	2.778	-	-	-	3521	9.383	2.822
BCA _{45t30} T ₄₀	3265	27.688	2.764	3323	23.786	2.777	3499	10.984	2.817	-	-	-
	3152	35.815	2.739									
BCA _{45t30} T ₄₅	3291	25.818	2.770	3325	23.640	2.778	3441	15.203	2.804	3567	6.037	2.833
	3136	36.966	2.735									
BCA _{45t30} T ₅₀	3127	37.613	2.733	3320	24.004	2.777	-	-	-	3515	9.820	2.821
BCA _{45t60} T ₂₅	3286	26.178	2.769	3338	22.695	2.781	3440	15.275	2.804	3567	6.037	2.833
	3135	37.038	2.735									
BCA _{45t60} T ₄₀	3290	25.890	2.770	3339	22.622	2.781	3439	15.348	2.804	3566	6.110	2.832
	3139	36.750	2.736									
BCA _{45t60} T ₄₅	3286	26.178	2.769	3340	22.549	2.781	3421	16.657	2.800	3577	5.310	2.835
	3151	35.887	2.739									
BCA _{45t60} T ₅₀	3287	26.106	2.769	3339	22.622	2.781	3431	15.930	2.802	3571	5.746	2.833
	3143	36.879	2.737									
BCA _{55t30} T ₂₅	3197	32.579	2.749	-	-	-	3364	20.804	2.787	3522	-	-
BCA _{55t30} T ₄₀	3289	25.962	2.770	3350	21.575	2.784	3424	16.439	2.800	3593	4.146	2.838
	3201	32.291	2.750					265.500	2.027	3520	9.456	2.822
BCA _{55t30} T ₄₅	3184	33.514	2.746	3300	25.171	2.772	3464	13.530	2.809	3589	4.437	2.838
							3442	15.130	2.804			
							3401	18.112	2.795			
BCA _{55t30} T ₅₀	3290	25.890	2.770	3349	21.647	2.783	3417	16.948	2.799	3588	4.510	2.837
	3178	34.333	2.745							3537	8.220	2.826
										3511	10.111	2.820
BCA _{55t60} T ₂₅	3298	25.604	2.772	3338	22.438	2.781	3447	14.766	2.805	3572	5.674	2.834
	3141	37.025	2.736									
BCA _{55t60} T ₄₀	3143	36.462	2.737	3340	22.549	2.781	3450	14.548	2.806	3569	5.892	2.833
			2.737	3303	25.241	2.773						
BCA _{55t60} T ₄₅	3284	26.322	2.769	3339	22.622	2.781	3425	16.366	2.800	3585	4.728	2.837
	3148	36.103	2.738									
BCA _{55t60} T ₅₀	3308	24.596	2.774	3339	22.622	2.781	3460	13.821	2.808	3556	6.838	2.830
	3136	37.388	2.735									

5.3.3 Difracción de rayos X (DRX).

Durante el aislamiento de cristales de nanocelulosa (CNC), mediante los diversos tratamientos de hidrólisis ácida se puede observar que las bandas de difracción muestran mayor intensidad lo cual puede atribuirse al cambio de planos o fases cristalográficas de los polimorfos de celulosa; se tomó la región en el intervalo 2θ de 10° a 30° de los CNC obtenidos de los diversos tratamientos para aplicar el método de deconvolución de señales, con el propósito de separar las diferentes reflexiones de los difractogramas ya que se encuentran traslapadas, este método permite identificar los tipos de polimorfos de la celulosa presente en cada tratamiento y cada residuo agroindustrial utilizado, por lo que se puede convertir de celulosa I a II, debido a esto, los polimorfos que predominan son el de celulosa Ia y II en los CNC obtenidos de BAV, PTP y BCA como se observa en la Figura 5.26 de la concentración del 65% peso de H_2SO_4 , la celulosa I, también denominada celulosa nativa, se obtiene de fuentes naturales como *Aloe vera*, pseudotallo de plátano y bagazo de caña de azúcar, la celulosa II o celulosa regenerada, se obtiene por maceración de hidróxido de sodio acuoso de la celulosa I, sus diferencias entre una y otra es el acomodo de los átomos, la celulosa I tiene en su empaquetado una dirección paralela y la celulosa II antiparalela.

A partir de estos datos, todas las condiciones experimentales para las muestras de BAV (Figuras 5.27 y 5.28); donde la fase Ia aparece a 14.26° (100), 15.24° ($0\bar{1}1$), 18.65° ($\bar{1}\bar{1}0$), 20.63° (002), 21.80° ($\bar{1}10$) y la celulosa Ib a 13.80° (011), 14.27° (101), 14.85° ($\bar{1}10$), 16.66° (110), 18.74° (111), 20.27° (012), 22.98° (200). En el caso de la celulosa II, se puede observar un mayor número de señales, 12.26° (100), 14.94° (101), 17.18° (002), 19.92° (110), 19.77° ($\bar{1}20$), 21.13° (102), y 21.58° ($\bar{1}21$). Lo mismo ocurre con el CNC obtenido de la fuente PTP, Figuras 5.29 y 5.30, mostraron señales que coincidieron bien con las fases Ia y Ib, que se pueden observar a 15.42° ($0\bar{1}1$), 18.65° ($\bar{1}\bar{1}1$), 20.22° ($\bar{1}\bar{1}2$), 21.80° ($\bar{1}10$), y 13.80° (011), 14.27° (101), 14.85° ($\bar{1}10$), 16.66° (110), 22.98° (200), respectivamente. La intensidad de estas señales varía según las condiciones de síntesis, pero aún conserva la cristalinidad de la celulosa II (100) a 12.26° . Mientras que BCA mostraron señales que coincidieron bien con las fases Ia y Ib y II, que se observan a 12.22° (100), 14.94° (101), 15.42° ($0\bar{1}1$), 16.66° (110), 16.77° (010), 17.18° (002), 19.92° (110), 21.80° ($\bar{1}10$), 22.98° (200), como se observa en la figura (Figura 5.31 y 5.32), que resaltan las diferencias en la composición de cada biomasa para la obtención de CNC.

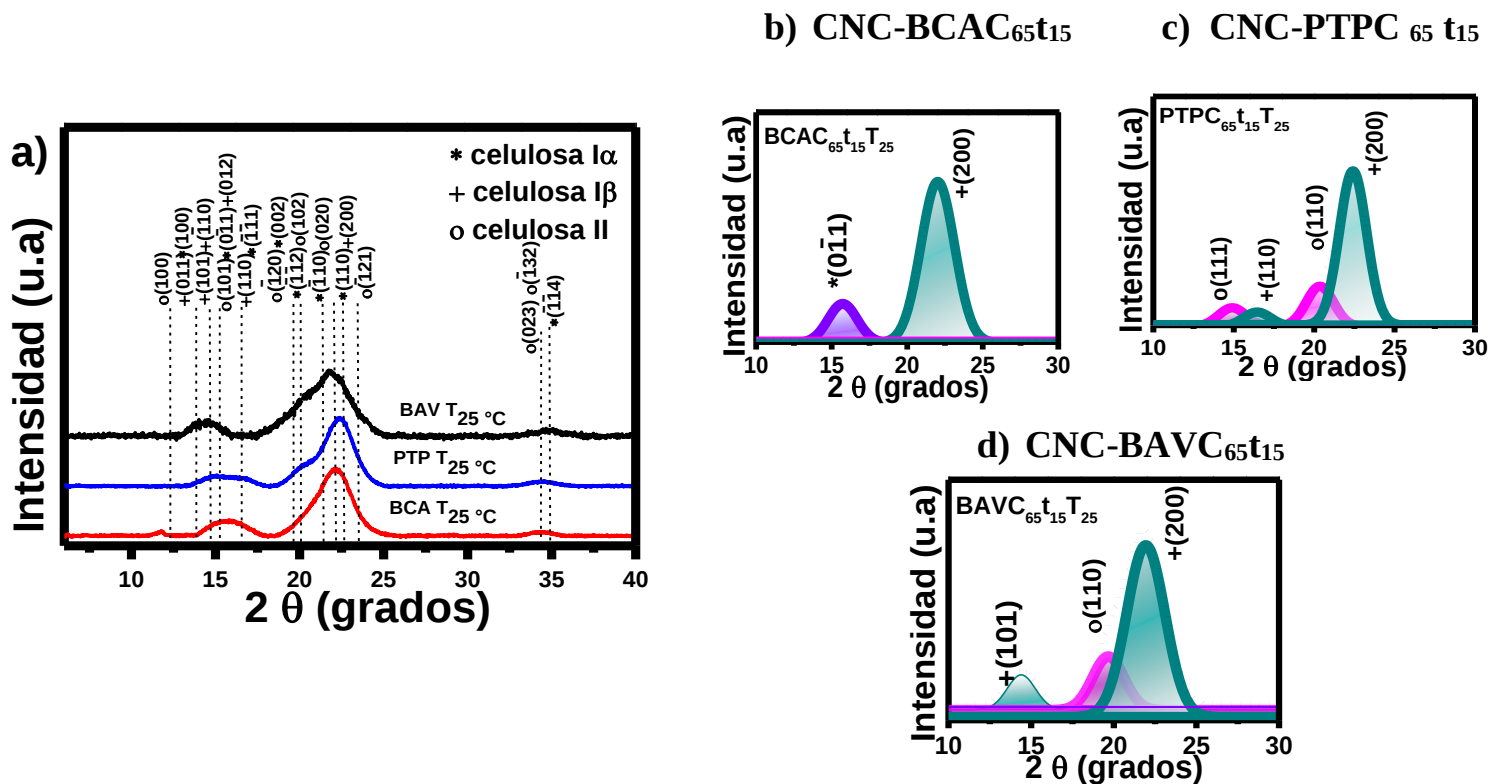
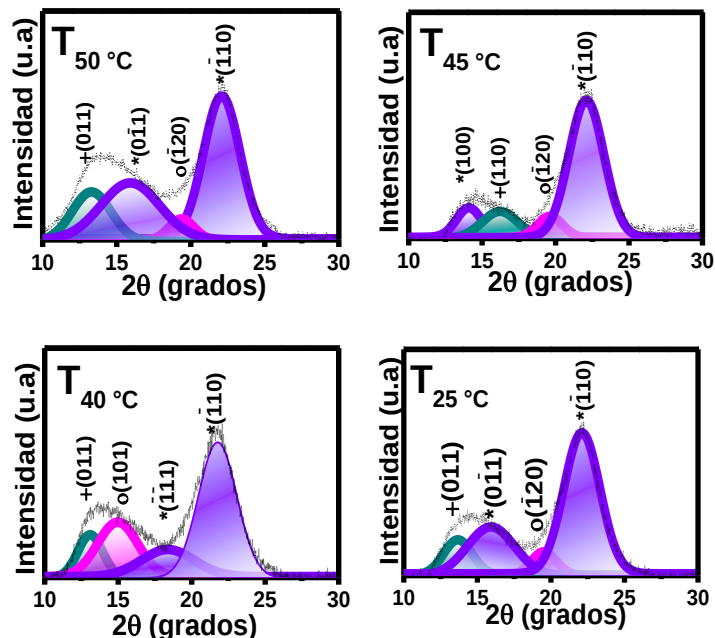
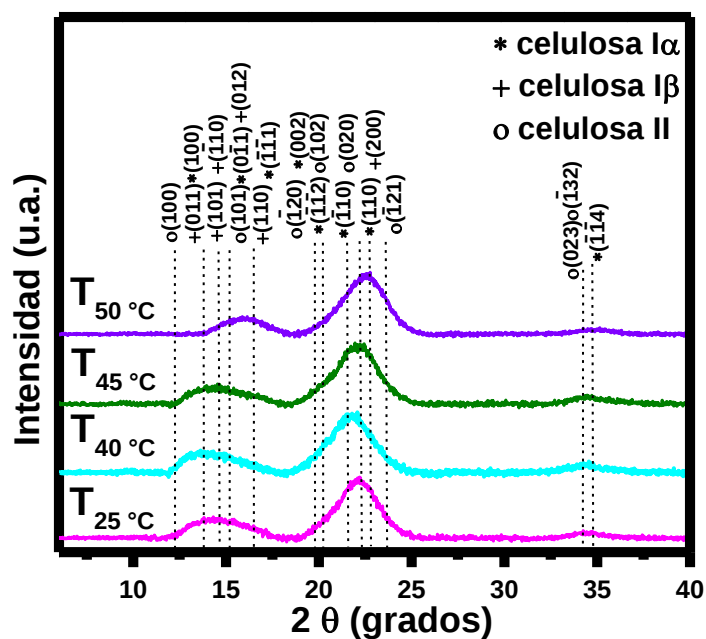


Figura 5.26 Difractograma de nanocelulosa obtenida con la concentración de 65% peso de H_2SO_4 , temperatura 25 °C, y sus de convoluciones a) bagazo de *Aloe vera*, b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de caña de azúcar

a) CNC-BAVC_{45t30}



b) CNC-BAVC_{45t60}

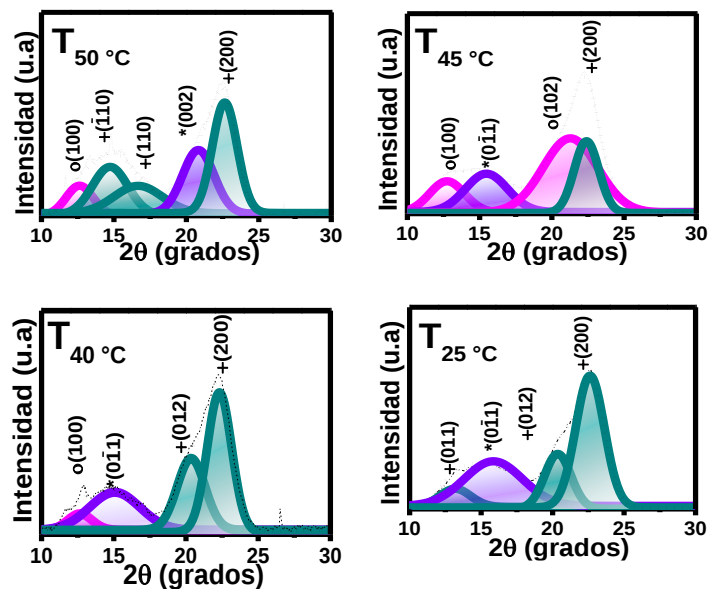
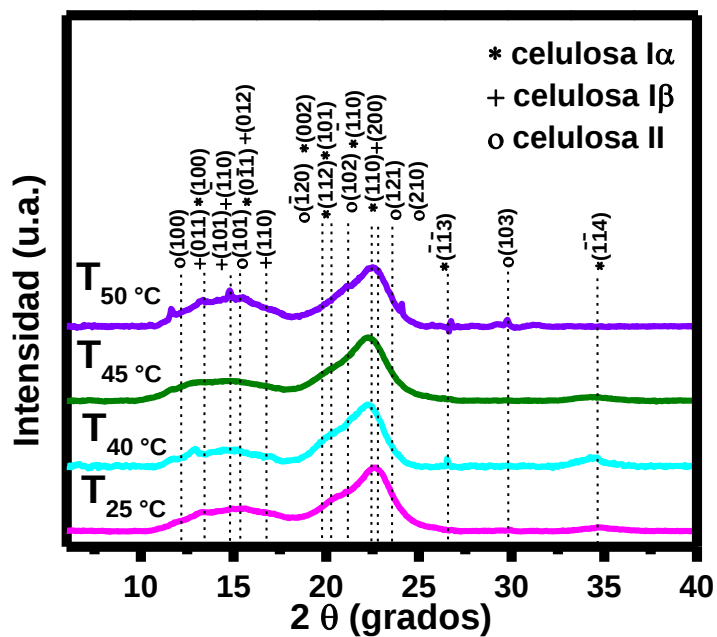
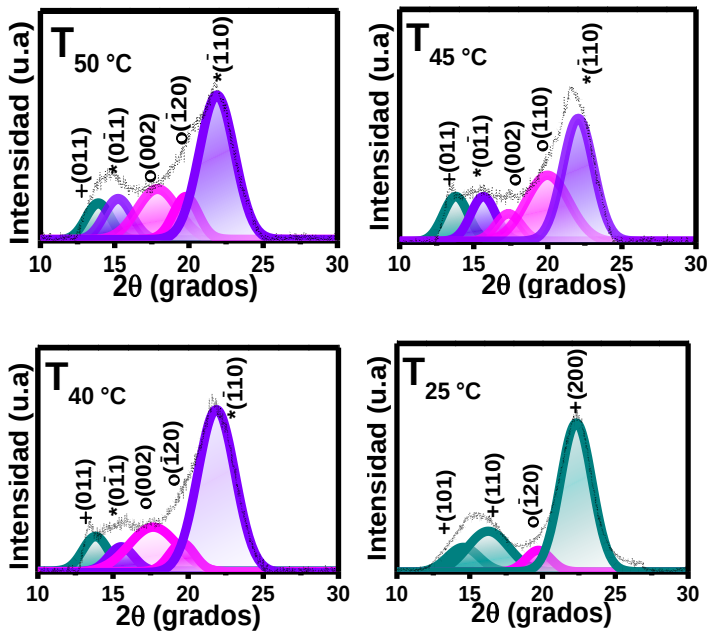
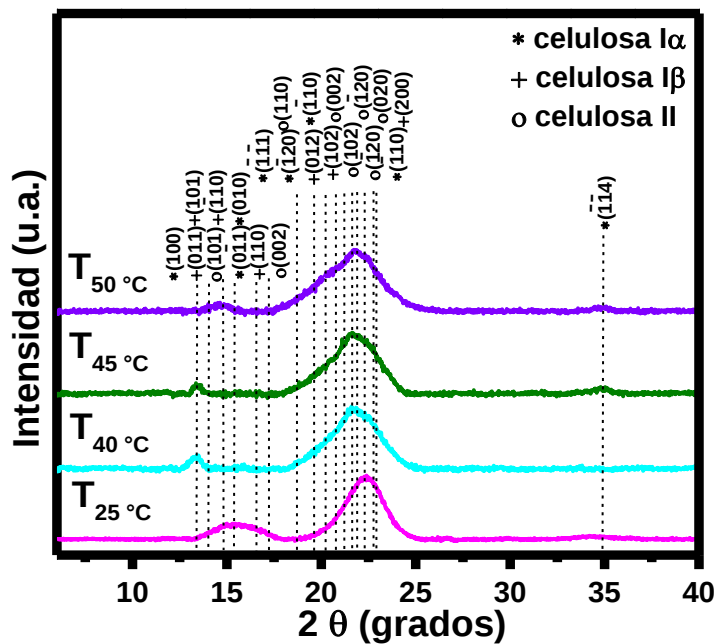


Figura 5.27 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de *Aloe vera* y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BAVC_{45t30} y b) BAVC_{45t60}

a) CNC-BAVC₅₅ t₃₀



b) CNC-BAVC₅₅t₆₀

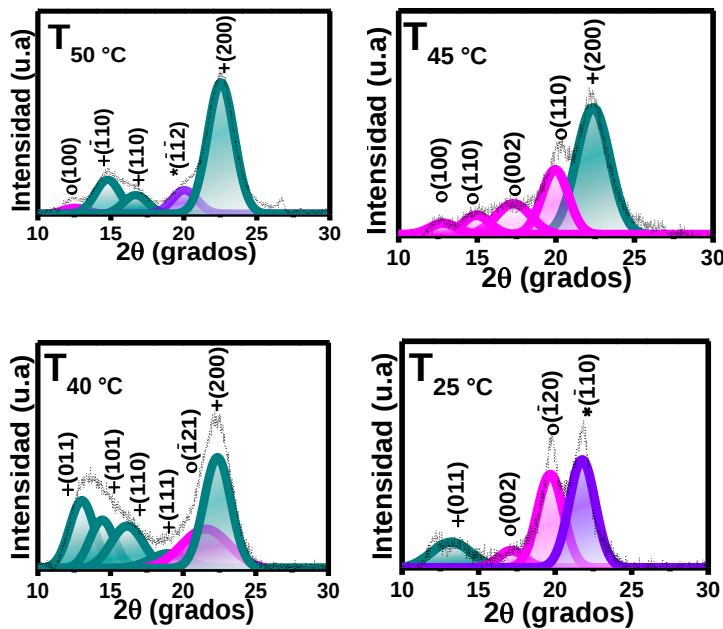
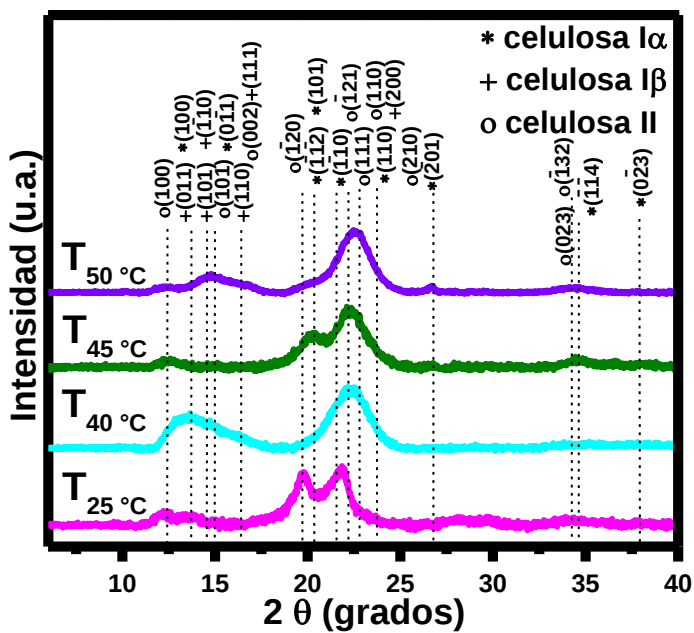
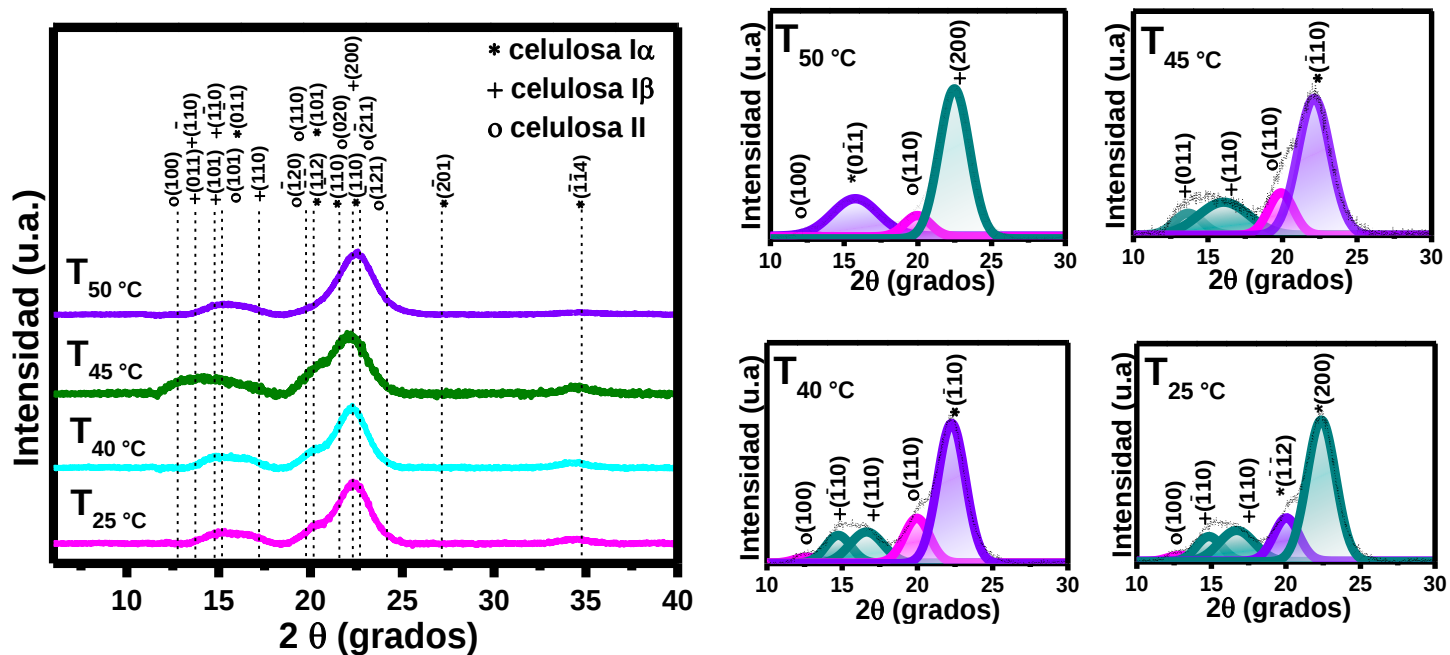


Figura 5.28 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de *Aloe vera* y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BAVC_{55t30} y b) BAVC_{55t60}

a) CNC-PTPC_{45t30}



b) CNC-PTPC_{45t60}

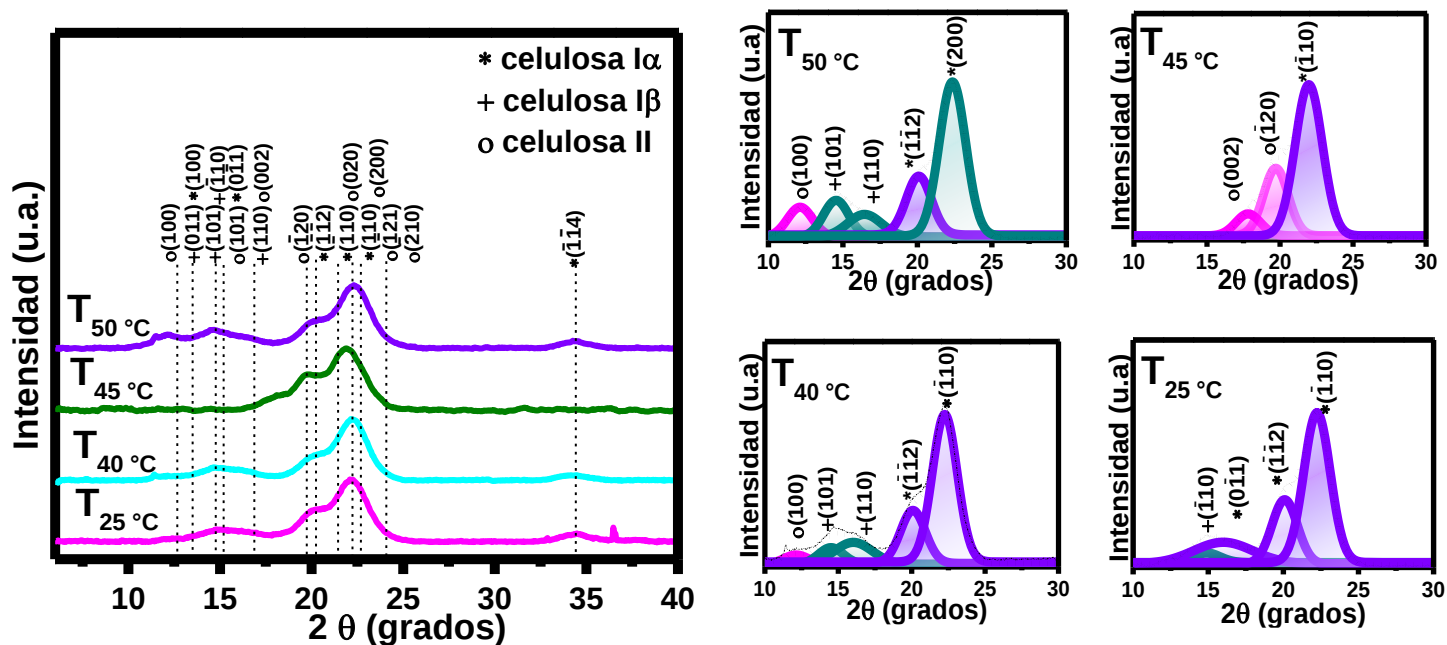
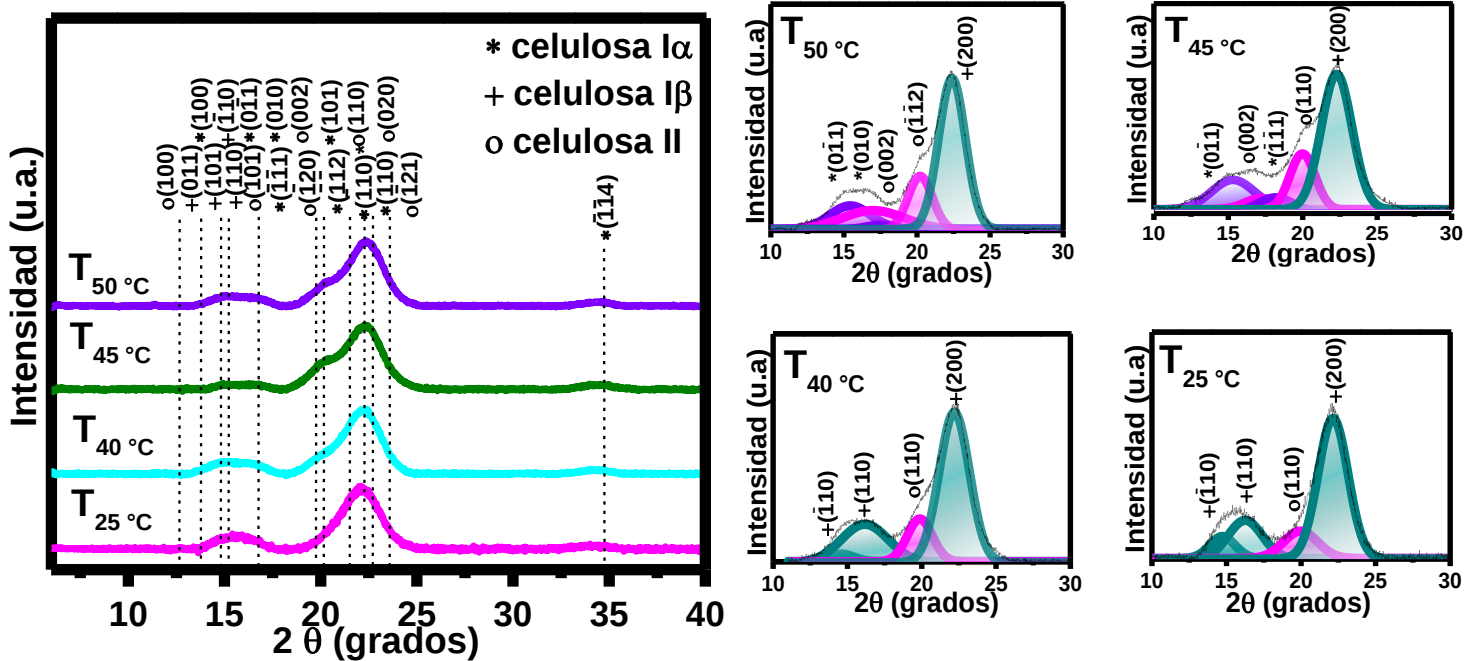


Figura 5.29 Difractograma de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) PTPC_{45t30} y b) PTPC_{45t60}

a) CNC-PTPC₅₅ t₃₀



b) CNC-PTPC₅₅ t₆₀

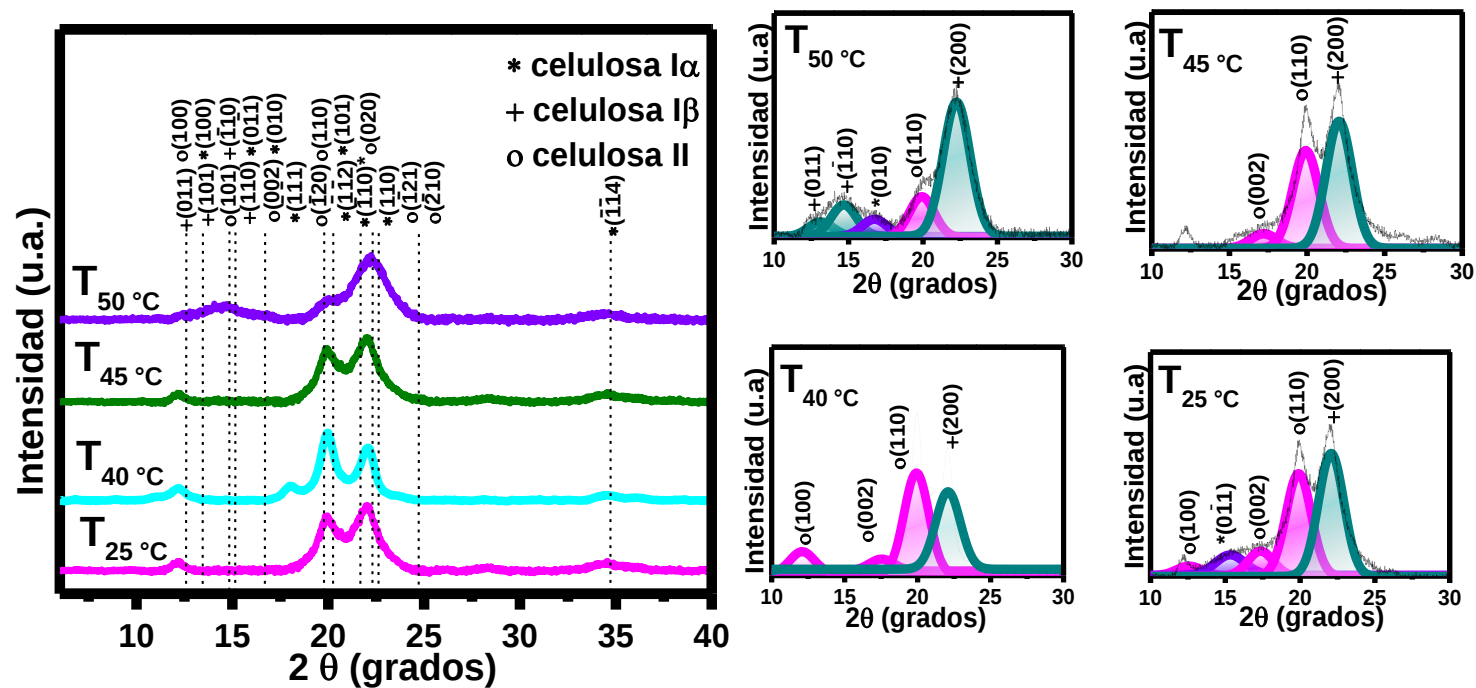
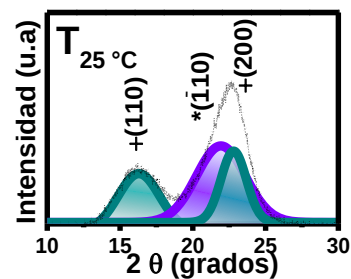
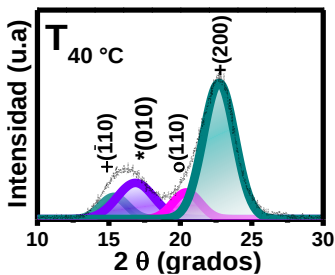
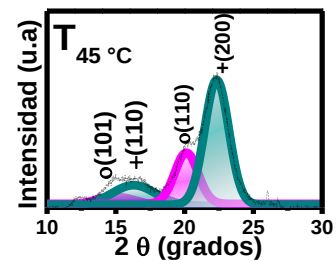
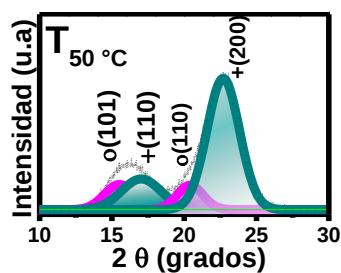
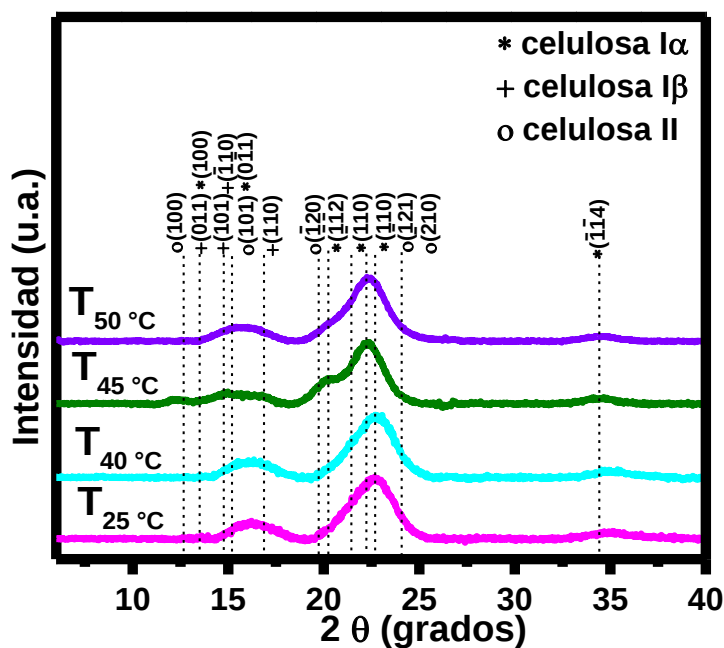


Figura 5.30 Difractograma de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) PTPC_{55t30} y b) PTPC_{55t60}

a) CNC-BCAC_{45t30}



b) CNC-BCAC_{45t60}

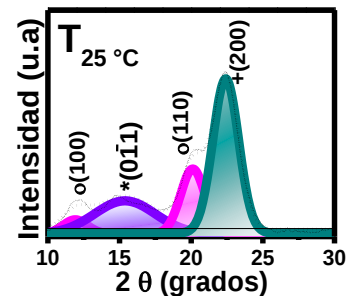
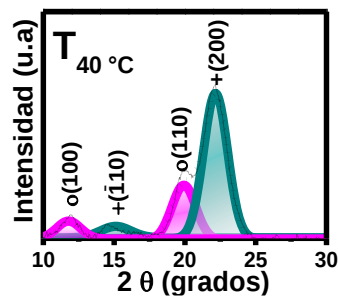
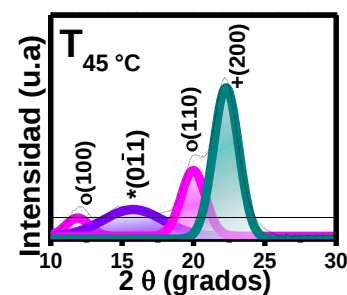
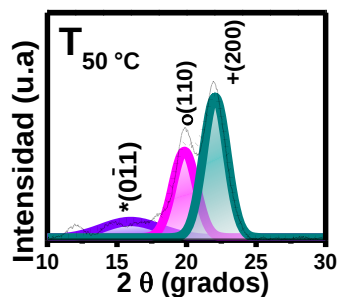
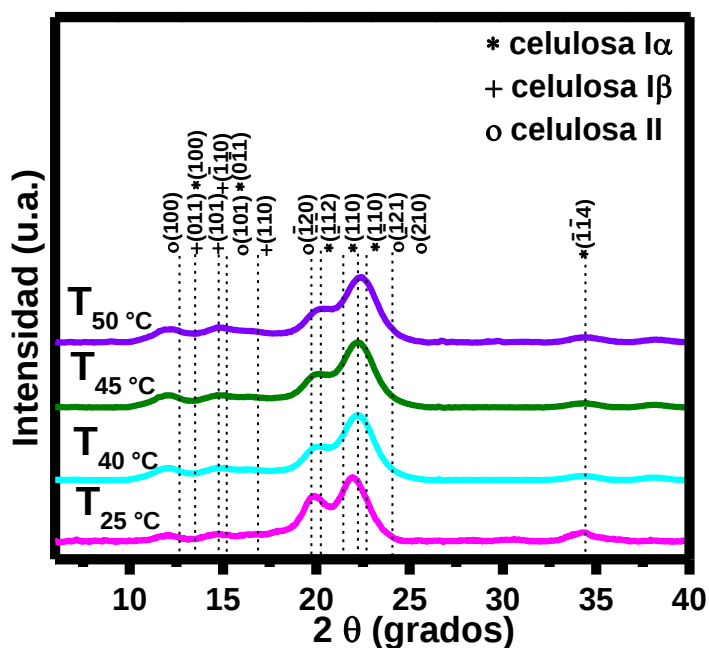
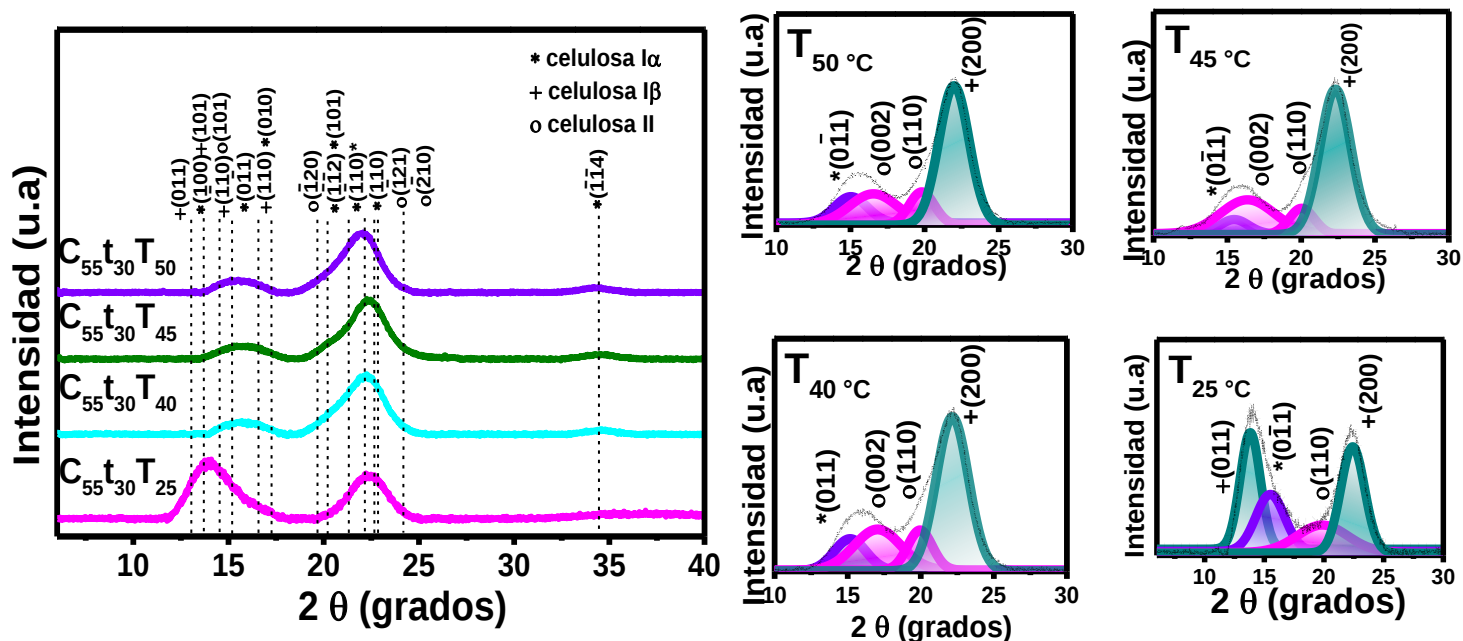


Figura 5.31 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar y su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BCAC_{45t30} y b) BCAC_{45t60}

a) CNC-BCAC_{55t30}



b) CNC-BCAC_{55t60}

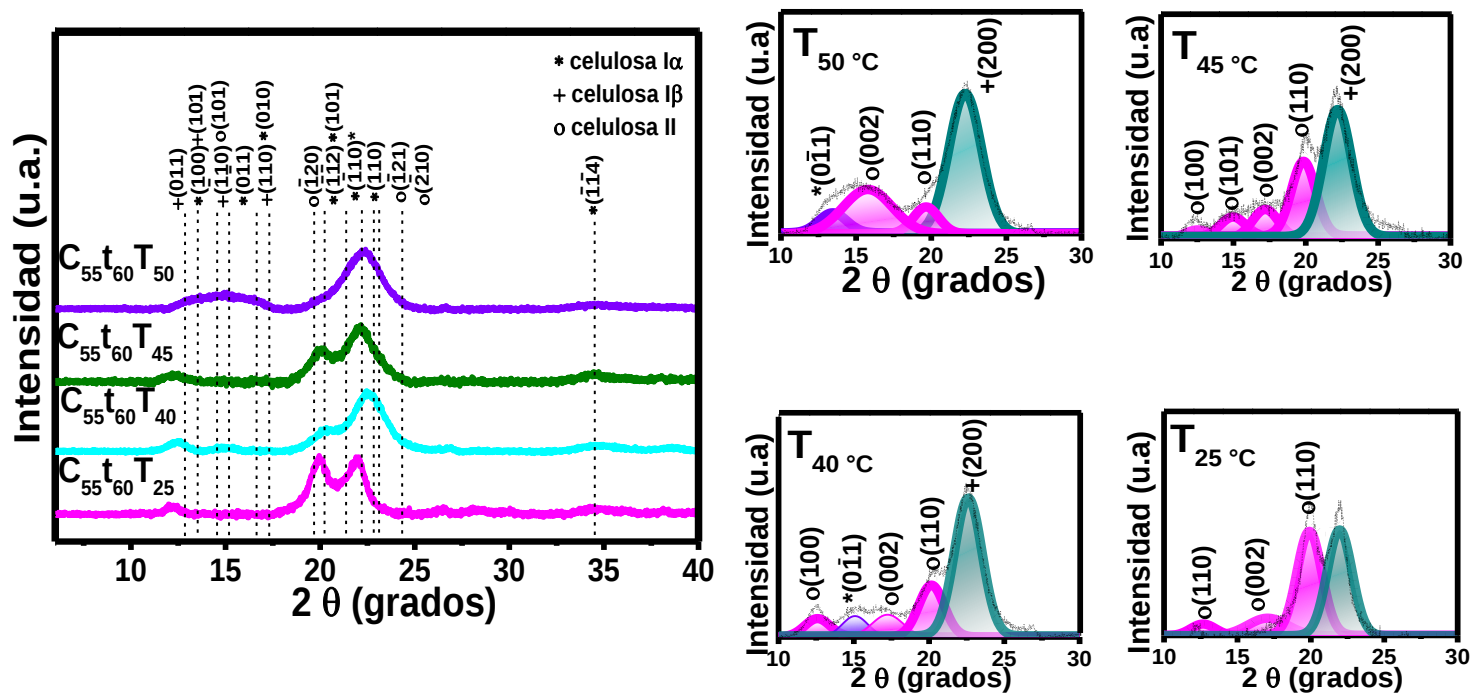


Figura 5.32 Difractograma de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar, su deconvolución de los diferentes parámetros de síntesis, concentración temperatura y tiempos de reacción, a) BCAC_{55t30} y b) BCAC_{55t60}

5.3.4 Tamaño de cristalita y % de cristalinidad.

Es de suma importancia conocer el tamaño de cristal e índice de cristalinidad de la nanocelulosa obtenida de los diferentes residuos lignocelulósicos, ya que con estas características se podrá definir los parámetros óptimos para su aislamiento y posterior síntesis de los hidrogeles. La cristalinidad de las reflexiones de celulosa se analizó mediante la deconvolución de las señales en el intervalo 2θ de $10-30^\circ$, utilizando el método gaussiano. Las señales de difracción características, correspondientes a los diferentes tipos de celulosa bajo diversas condiciones experimentales, permitieron determinar la celulosa nanocristalina (CNC), así como el tamaño de cristalito y el índice de cristalinidad (IC). Estos resultados se presentan en la Tabla 5. La deconvolución de las señales proporciona una estimación más fiable de la cristalinidad; las señales se ajustaron a funciones gaussianas y el índice de cristalinidad se calculó mediante la ecuación de Segal; véanse también las figuras de deconvolución, Figuras 5.26-5.32).

Los CNC de PTP mostró un porcentaje de cristalinidad del 72.47 al 97.58% en las condiciones evaluadas. Estos valores son superiores a los reportados por Mishra *et al.*, cuyos valores de cristalinidad se situaron en torno al 62.18% mediante extracción de cáscara de plátano [126], o a los reportados por Meraiis *et al.*, con valores del 65.60 % y el 75.37% para otras especies de plátano: *M. acuminata* y *M. balbisiana* [127]. Los CNC sintetizado a partir de BAV mostró un porcentaje de cristalinidad que oscila de 70.67 al 89.66%. La celulosa nanocristalina del BCA presenta valores más altos en comparación al BAV de 70.13 a 95.50% pero más pequeños al ser comparados con los valores de cristalinidad obtenidos del pseudotallo de plátano el cual mostró valores más altos en comparación con los CNC del bagazo de *Aloe vera* y bagazo de caña de azúcar, lo cual puede correlacionarse con la composición de cada fuente [128]. Como era de esperar, esta combinación de biomasa para obtener CNC y las condiciones de síntesis puede modular el porcentaje de cristalinidad final. Por ejemplo, el CNC de la cáscara de arroz mostró un 72% de cristalinidad cuando se combinó la hidrólisis ácida química con homogenización a presión, pero se redujo a presión atmosférica [129]; mientras que el CNC del bagazo de açai (*Euterpe oleracea*) presentó un porcentaje de cristalinidad del 62% cuando se mezclaron diferentes proporciones de reactivos químicos (H_2SO_4/HCl) durante la hidrólisis ácida [130].

Tabla 5.14 Tamaño de cristalita y % de cristalinidad de la nanocelulosa.

Muestra	CNC-PTP		CNC-BAV		CNC-BCA	
	Tamaño de cristal (nm)	% de cristalinidad	Tamaño de cristal (nm)	% de cristalinidad	Tamaño de cristal (nm)	% de cristalinidad
C _{45t30} T ₂₅	36.5	73.13	30.7	88.97	30.2	72.07
C _{45t30} T ₄₀	37.2	72.47	27.2	72.68	31.9	82.66
C _{45t30} T ₄₅	31.5	76.12	34.0	88.88	30.2	70.13
C _{45t30} T ₅₀	33.1	87.76	27.5	89.66	37.0	84.47
C _{45t60} T ₂₅	36.3	83.92	32.0	85.19	33.4	87.50
C _{45t60} T ₄₀	43.7	93.60	35.7	88.33	34.2	82.05
C _{45t60} T ₄₅	42.4	86.79	28.1	73.13	37.6	92.12
C _{45t60} T ₅₀	40.2	81.47	28.7	70.67	34.1	90.81
C _{55t30} T ₂₅	33.1	77.86	31.1	88.52	36.0	92.50
C _{55t30} T ₄₀	33.5	76.33	33.4	88.01	30.6	79.92
C _{55t30} T ₄₅	23.4	87.64	34.9	81.74	31.4	85.32
C _{55t30} T ₅₀	31.2	97.58	33.6	78.91	31.1	80.31
C _{55t60} T ₂₅	38.5	79.66	36.2	83.93	36.1	73.80
C _{55t60} T ₄₀	68.3	88.41	32.2	82.64	37.7	81.79
C _{55t60} T ₄₅	43.2	88.47	37.5	73.08	37.9	78.61
C _{55t60} T ₅₀	49.1	87.46	39.1	86.07	34.5	85.1
C _{65t15} T ₂₅	40.0	81.9	28.0	85.08	34.6	70.22

Por otro lado, el tiempo de reacción es un factor importante en los tratamientos de hidrólisis, un tiempo más corto puede resultar en la eliminación parcial de las regiones amorfas, y un tiempo más largo influye en un menor rendimiento y una mejor eliminación de las regiones amorfas [130]. Durante el tratamiento químico con ácido sulfúrico (H₂SO₄), este reacciona con la región amorfa de las fibras de BAV, PTP y BCA provocando la ruptura hidrolítica de los enlaces glucosídicos y la liberación de cristales individuales, lo que a su vez provoca el crecimiento de monocristales que contribuyen al aumento de la cristalinidad [131, 132]. Es evidente que es necesario controlar la concentración de la solución ácida y la temperatura de reacción para obtener el máximo porcentaje de cristalinidad. Por ejemplo, el CNC de PTP en C_{45t30}T₅₀ mostró una cristalinidad del 87.76%, que aumentó a aproximadamente el 97.58% para C_{55t30}T₅₀. La temperatura no mostró una tendencia clara en la cristalinidad. La Tabla

5.14 también presenta el tamaño de cristal calculado mediante la ecuación de Scherrer. Para la muestra CNC-PTP, el tamaño obtenido se encuentra en el intervalo de 23.40 a 68.30 nm, para la muestra CNC-BAV, de 27.20 a 39.10 nm y para la muestra CNC-BCA 30.20 a 37.90 nm. Los resultados confirman que el aislamiento de CNC de estas fuentes es eficiente cuando se optimizan las condiciones de síntesis. En este caso, la cristalinidad máxima en todas las muestras alcanzó el 97,58 % en las condiciones de $C_{55}t_{30}T_{50}$.

5.3.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se caracterizó la nanocelulosa obtenida por microscopia electrónica de barrido, en sus diferentes concentraciones de H_2SO_4 45, 55 y 65% peso, sus diferentes temperaturas 25, 40, 45 y 50 °C y tiempos de reacción 15, 30 y 60 minutos, para observar el cambio en la morfología de cada una de las biomásas lignocelulósicas después del tratamiento con ácido sulfúrico en sus diferentes temperaturas y concentraciones. Las diferentes biomásas presentaron diversidad de tamaños y aglomeración de las fibras, lo cual se puede atribuir a su fuente de extracción. El análisis de las muestras tratadas con sus diferentes tratamientos (ácido sulfúrico H_2SO_4 al 45, 55 y 65% peso, temperaturas de 25, 40, 45 o 50 °C y tiempo de reacción de 15, 30 y 60 min), permitió evaluar el efecto de estas condiciones sobre la morfología de los cristales de nanocelulosa CNC (Figuras 5.33-5.39). Se puede observar que las micrografías de las muestras de CNC que presentan la mayor fragmentación fueron las de la muestra CNC-PTP al 55% en peso, 50 °C y 30 min. Esta muestra también presentó una notable aglomeración de fibras en forma de escamas, atribuido a los fuertes enlaces de hidrógeno formado en las fibras durante el proceso de secado [133]. Las micrografías de *Aloe vera* (Figuras 5.34 y 5.35), en diferentes condiciones de tratamiento, revelaron la presencia de nanocristales y nanofibras que se aglomeran formando escamas de condiciones variables (entre 0.11 y 100 μm). La nanocelulosa obtenida del pseudotallo de plátano se observa en las Figuras 5.36 y 5.37, se observaron microfibras de 0.44 μm . Estas se aglomeraron formando fibras más grandes, de hasta 25.73 μm , además también se pueden observar pequeñas escamas u hojuelas conformadas por regiones cristalinas de la nanocelulosa obtenida. La nanocelulosa obtenida del bagazo de caña de azúcar se observa en las micrografías de las Figuras 5.38 y 5.39, también se logra apreciar diversidad en el tamaño de la nanocelulosa obtenida, escamas u hojuelas y fibras de mayor tamaño conformadas por la aglomeración de nanofibras y nanopartículas de celulosa. De acuerdo con estudios previos, la temperatura

influye directamente en la morfología; el aumento de temperatura genera una desfibrilación parcial y la apertura de los haces de fibras a medida que se incrementa, como se puede observar en las diferentes muestras [134].

En este contexto, la desfibrilación provoca la degradación de los enlaces glicósido y éter en la celulosa, eliminando algunas regiones amorfas durante la interacción con los iones hidronio (H^+) que se liberan durante la hidrólisis ácida. Así, las fibras de celulosa se fragmentan en fibrillas finas; es decir, la eliminación de estas secciones amorfas permitió obtener un material más cristalino. En general, los resultados obtenidos confirman que las condiciones aplicadas fueron eficientes para provocar cambios en la superficie del material para el aislamiento de celulosa de ambos tipos de biomasa. Los estudios morfológicos concordaron con otro trabajo reportado [114], donde la eliminación de hemicelulosa, pectina y lignina provocó cambios importantes en los aspectos morfológicos del CNC.

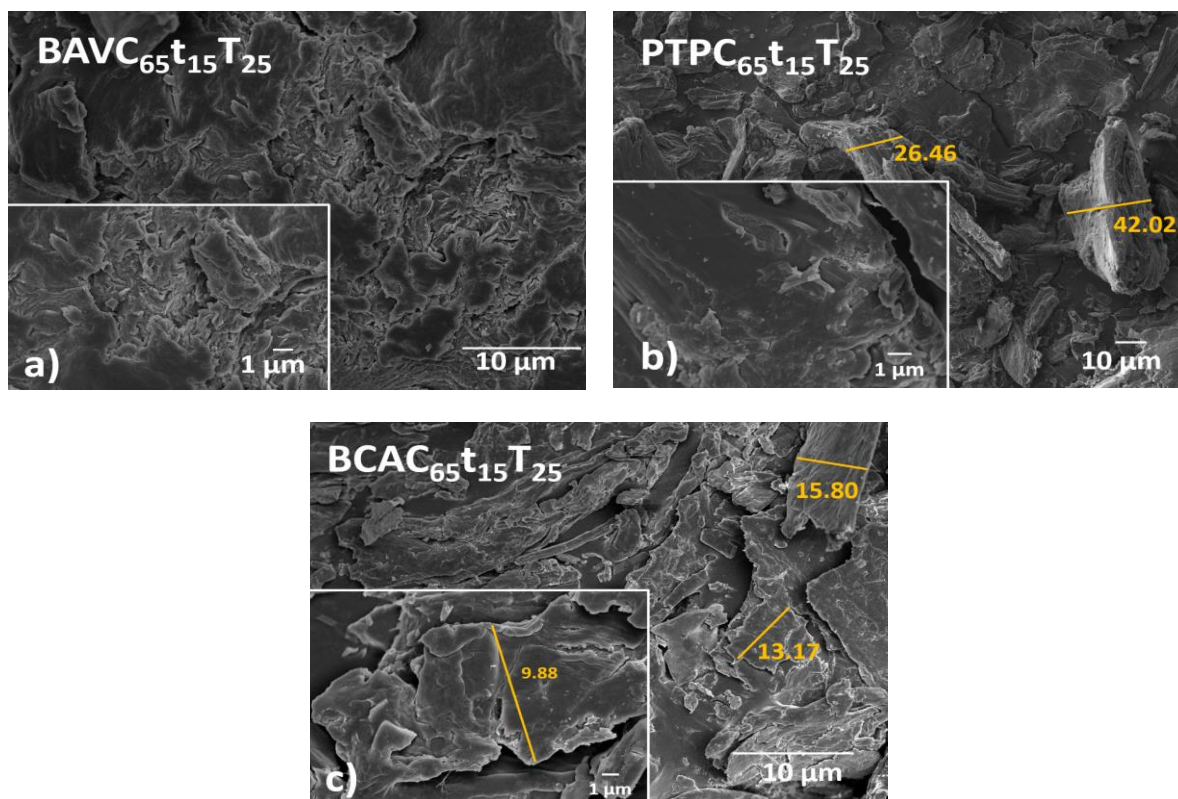


Figura 5.33 Micrografías de nanocelulosa tratadas con H_2SO_4 (65% peso), temperatura (25 °C), tiempo de reacción (15 min) a) bagazo de *Aloe vera*, b) pseudotallo de plátano y c) bagazo de caña de azúcar.

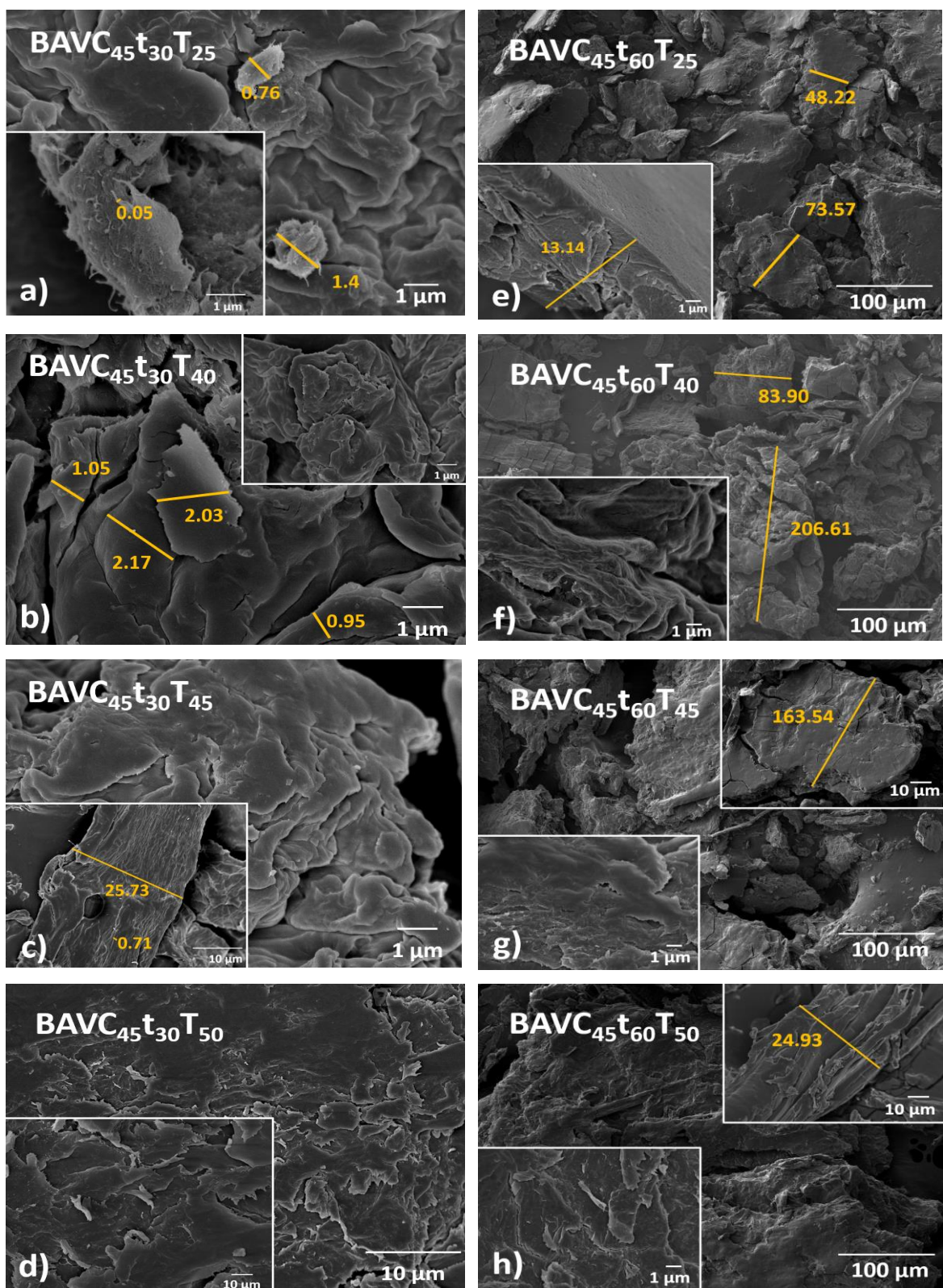


Figura 5.34 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de *Aloe vera* tratadas con diferentes condiciones de concentración de H₂SO₄, temperatura y tiempo de reacción: a-d) BAVC₄₅t₃₀ y e-h) BAVC₄₅t₆₀

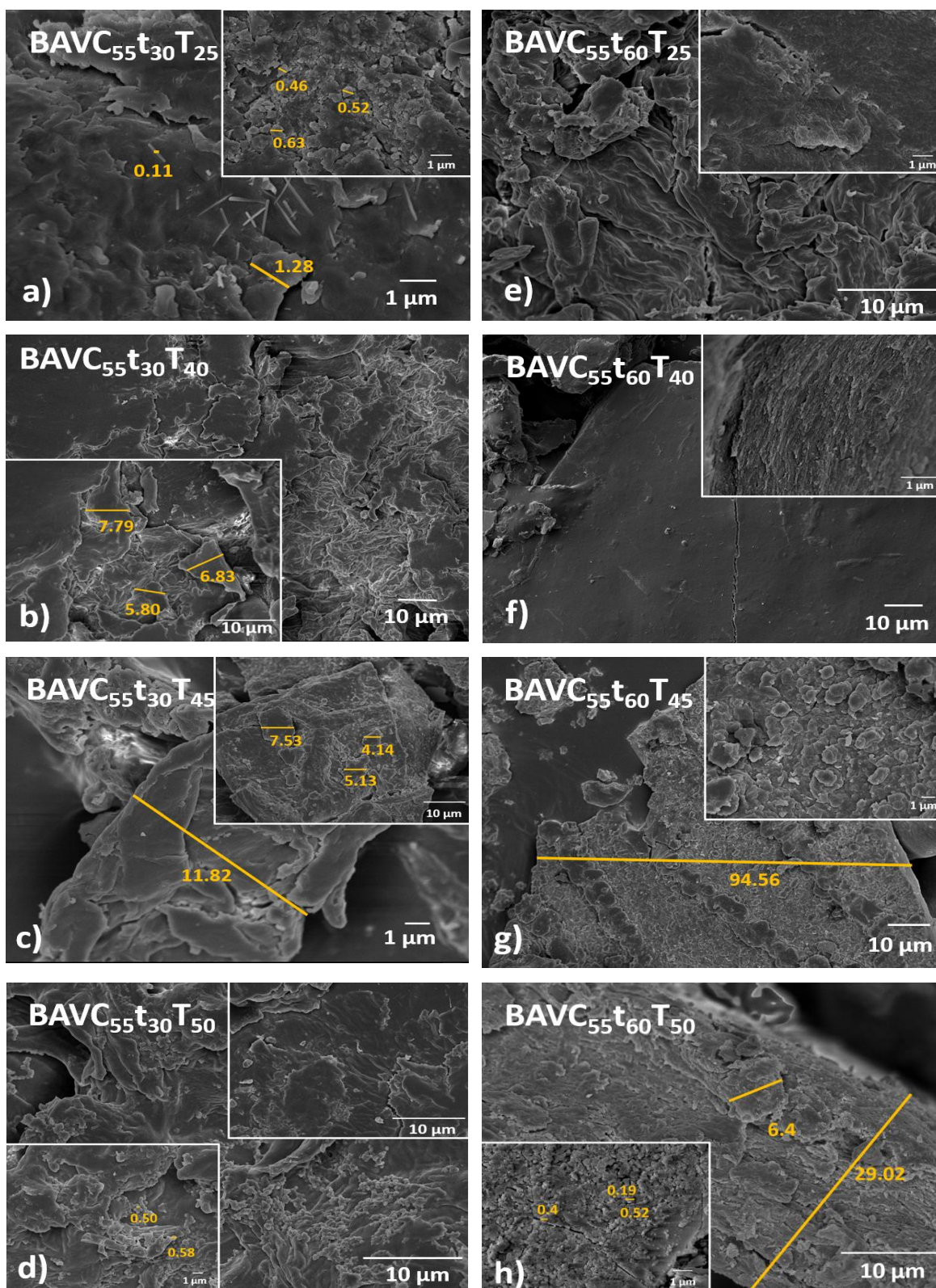


Figura 5.35 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de *Aloe vera* tratadas con diferentes condiciones de concentración de H₂SO₄, temperatura y tiempo de reacción: a-d) BAVC₅₅t₃₀ y e-h) BAVC₅₅t₆₀

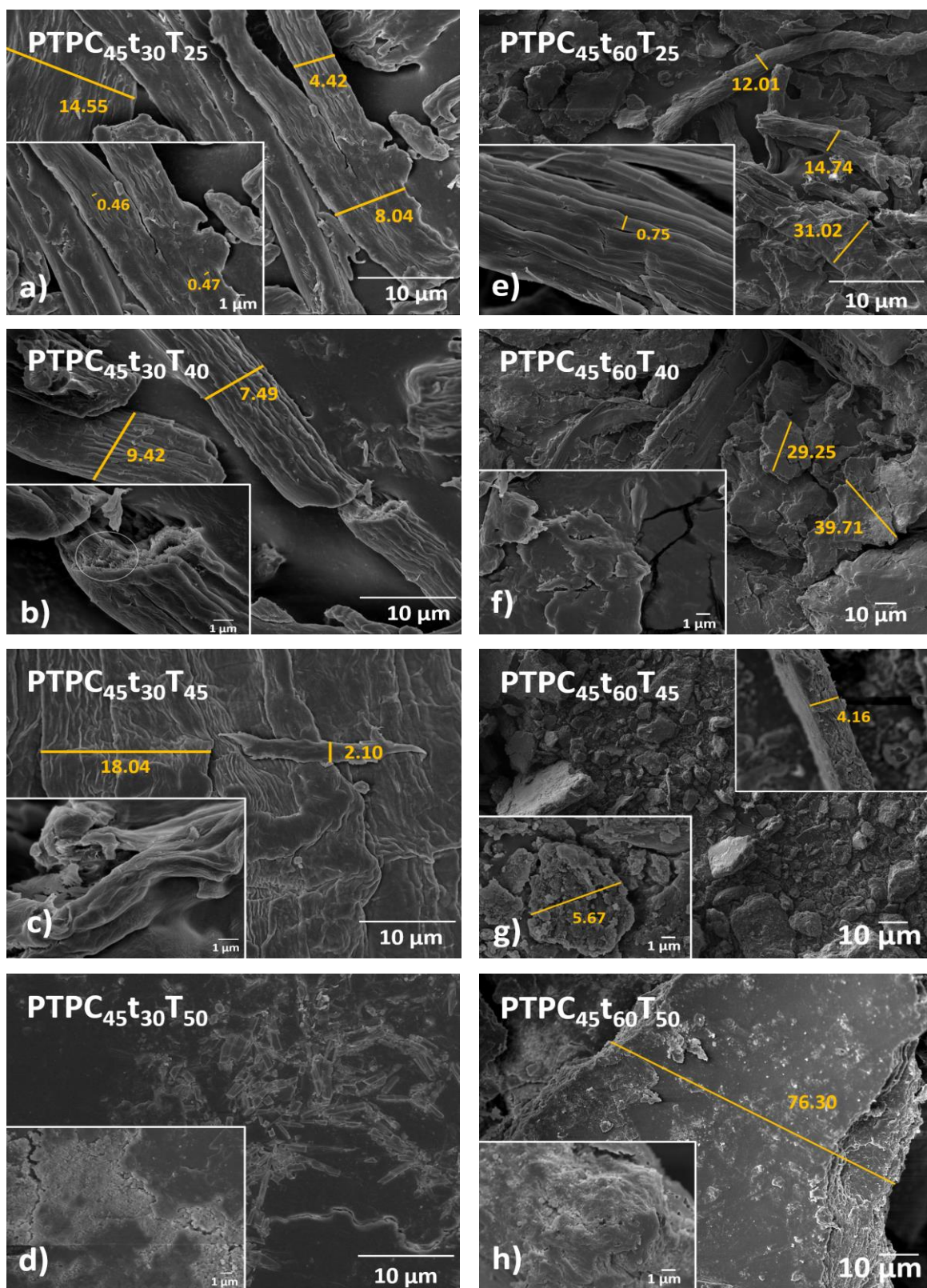


Figura 5.36 Micrografías de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano tratadas con diferentes condiciones de concentración de H_2SO_4 , temperatura y tiempo de reacción: a-d) PTPC₄₅t₃₀ y e-h) PTPC₄₅t₆₀

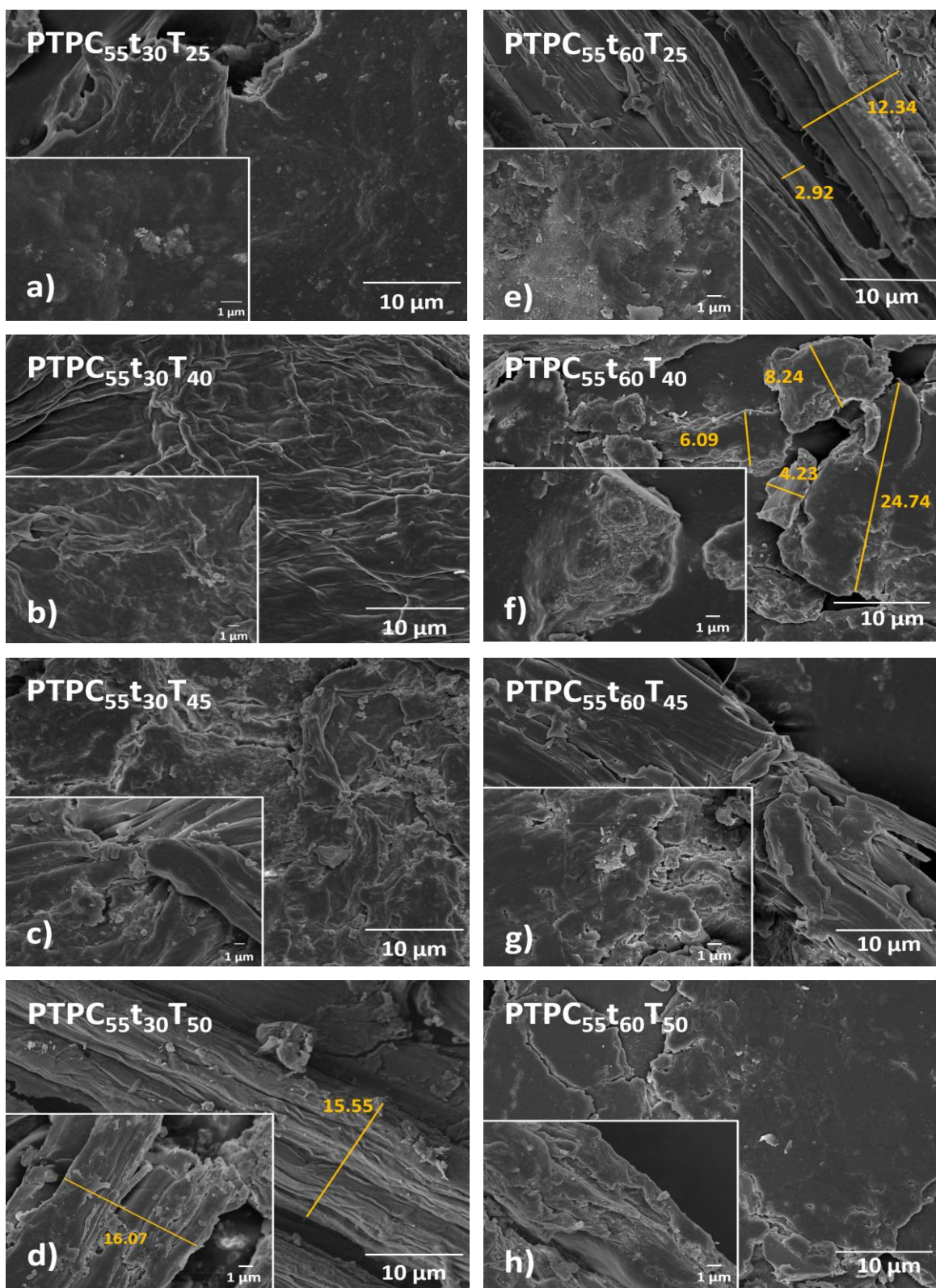


Figura 5.37 Micrografías de cristales de nanocelulosa de pseudotallo de plátano tratadas con diferentes condiciones de concentración de H_2SO_4 , temperatura y tiempo de reacción: a-d) PTPC₅₅t₃₀ y e-h) PTPC₅₅t₆₀

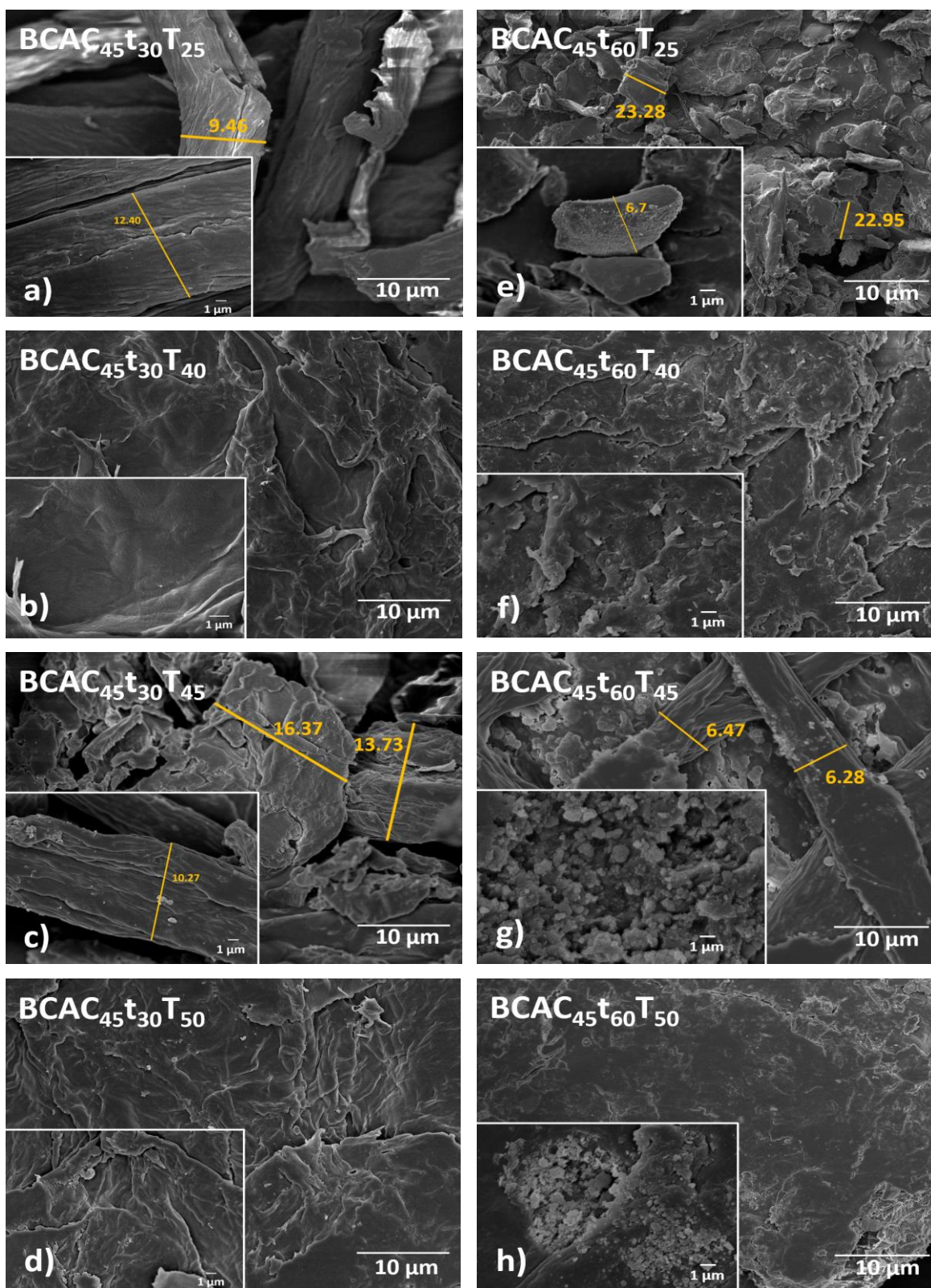


Figura 5.38 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar tratadas con diferentes condiciones de concentración de H_2SO_4 , temperatura y tiempo de reacción: a-d) BCAC₄₅t₃₀ y e-h) BCAC₄₅t₆₀

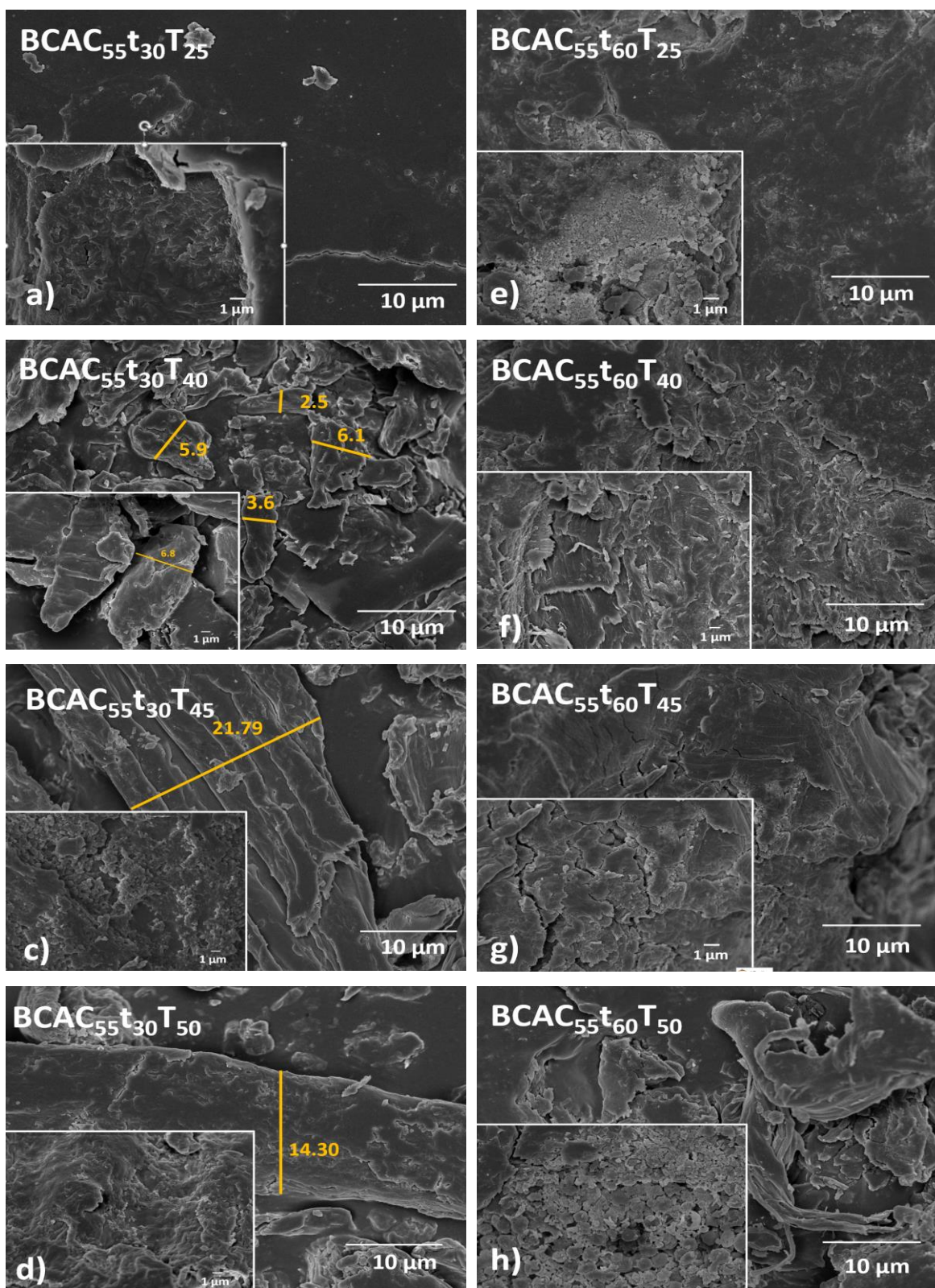


Figura 5.39 Micrografías de cristales de nanocelulosa de bagazo de caña de azúcar tratadas con diferentes condiciones de concentración de H₂SO₄, temperatura y tiempo de reacción: a-d) BCAC₅₅t₃₀ y e-h) BCAC₅₅t₆₀

5.3.6 Dispersión dinámica de luz (DLS).

Mediante esta técnica se logra obtener un promedio del diámetro hidrodinámico de las partículas de nanocelulosa extraídas de las biomásas obtenidas de residuos agroindustriales. Después del proceso de diálisis para eliminar el H_2SO_4 de los CNC, se analizó mediante dispersión dinámica de luz (DLS). Es bien sabido que la nanocelulosa se aglomera fácilmente al dispersarse en solución acuosa; por lo tanto, es crucial determinar el tiempo de ultrasonicación y las diluciones para evaluar soluciones estables [135]. Tras analizar diferentes tiempos de sonicación, la solución más estable se obtuvo tras 60 min de ultrasonicación [136, 137]. Además, se evaluaron diferentes diluciones, obteniéndose una alta dispersión con una dilución de 10^{-13} , para su posterior análisis (Figura 5.40). Esta dilución es el medio para evaluar el comportamiento de la nanocelulosa mediante el movimiento browniano. En la Tabla 5.15 se observa el diámetro hidrodinámico promedio de la nanocelulosa extraída de las diferentes biomásas, con las diferentes concentraciones y temperaturas.

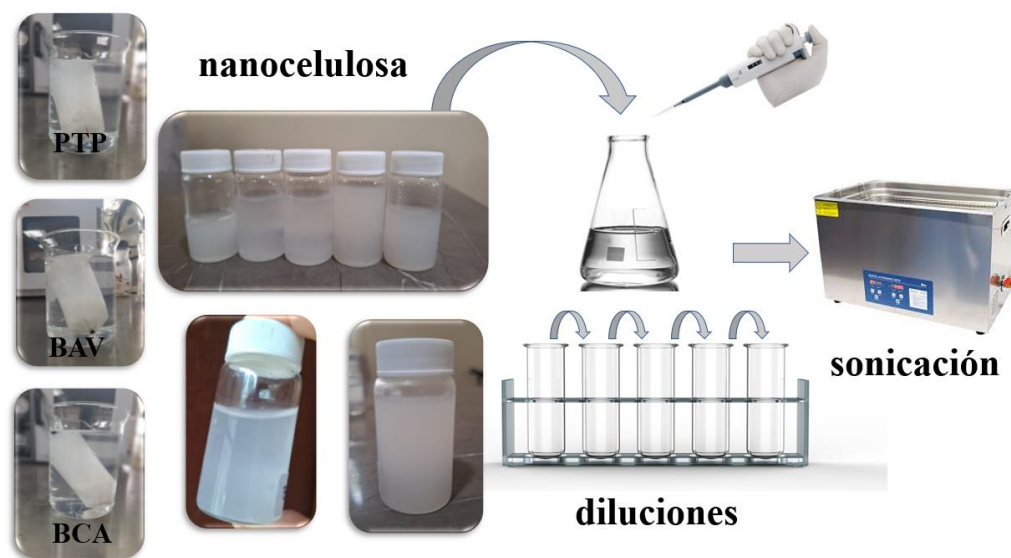


Figura 5.40 Dispersión de nanocelulosa en solución acuosa para su evaluación mediante DLS.

Al comparar las tres fuentes para obtener CNC, se observó que las muestras de BAV muestran una tendencia a disminuir el diámetro hidrodinámico en comparación con las de PTP. Por ejemplo, se encontró que los tamaños de diámetro hidrodinámico bajo en BAV eran aproximadamente 38.50, 34.60, 37.50 y 34.50 nm para las muestras $C_{55t30}T_{25}$, $C_{55t30}T_{40}$, $C_{55t30}T_{45}$ y $C_{55t30}T_{50}$, respectivamente, mientras que el diámetro hidrodinámico más alto se

observó con CNC-BAV 45% peso, 30 min, a 52.20 (25 °C), 43.60 (40 °C), 45.60 (45 °C) y 58.80 nm (50 °C). Por otro lado, el diámetro hidrodinámico para aislar CNC de PTP se obtuvo, en el mejor de los casos, con CNC-PTP 55% peso, 60 min, 35.4 (25 °C), 40.60 (40 °C), 40.60 (45 °C) y 40.1 nm (50 °C), y el mayor tamaño se obtuvo con las muestras CNC-PTP 45 % peso, 30 min, con diámetros hidrodinámicos de 56.40, 52.40, 40.20 y 46.20 nm, cuando se utilizaron temperaturas de 25, 40, 45 o 50 °C durante el tratamiento ácido. Mientras tanto, BCA presento el menor tamaño a $C_{55t60}T_{25}$ (39.6) $C_{55t60}T_{40}$ (37.3) y $C_{45t60}T_{40}$ (37.2) y el mayor tamaño se obtuvo en la muestra $C_{55t30}T_{25}$ (47.5).

En pseudotallo de plátano y bagazo de caña de azúcar, se puede observar que en la concentración del 45% en sus diferentes condiciones de nanocelulosa, la que presentó menor tamaño fue la de BCA con un tiempo de reacción de 60 minutos y 40 °C, obteniéndose un tamaño de radio hidrodinámico de 37.7 nm, bagazo de *Aloe vera*, presentó un tamaño de 39.1 nm en la condición de 60 minutos 25 °C y pseudotallo de plátano en 40.6 nm en 60 minutos 40 °C en la misma concentración, en la muestra de 55% de H₂SO₄, el tamaño aumenta con el tiempo de reacción para bagazo de *Aloe vera*, en bagazo de caña de azúcar y pseudotallo de plátano el tamaño del radio hidrodinámico de la nanocelulosa disminuye al aumentar el tiempo de reacción y en la concentración de 65% H₂SO₄, el diámetro oscila en 40-41 nm para las 3 biomásas.

Los análisis DLS indican que el tamaño promedio de las nanopartículas de celulosa varía entre 30 y 60 nm, aunque los histogramas muestran barras que presentan algunas partículas con diámetros entre 10 y 200 nm (Figuras 5.41-5.43). Considerando el tamaño del diámetro hidrodinámico, el intervalo confirma que la nanocelulosa fue aislada exitosamente [138]. Además, comparado con otras fuentes, los resultados demuestran que los valores promedio del diámetro hidrodinámico son menores a aquellos del pseudotallo de plátano (85-125 nm) [139] y la biomasa de la cáscara de la mazorca de cacao de 41 a 155 nm [140]. Con respecto al índice de polidispersidad (PDI), la nanocelulosa obtenida exhibió valores de PDI de 0.20 a 0.71. Aunque pocas muestras alcanzaron el valor máximo, esto sugiere una baja polidispersidad general [141]. Como es sabido, valores cercanos a cero se refieren a monodisperso, mientras que uno se asigna a polidisperso. Los valores de PDI son comparables a aquellos obtenidos en el aislamiento de celulosa de fruto de *Butia* reportado

previamente (PDI=0.20); sin embargo, las muestras muestran una distribución homogénea del tamaño de partícula [142].

Es importante señalar que esta técnica mide el radio hidrodinámico de partículas esféricas, la nanocelulosa se encuentra en forma de aguja, por lo que estos resultados se toman solo como referencia, además durante el proceso de preparación de diluciones y dispersión de las partículas en baño ultrasónico puede presentar ineficiencia, surgiendo una aglomeración de partículas y cambiando el tamaño de cada una de ellas, ya que en publicaciones recientes se ha reportado que la nanocelulosa cristalina tiende a aglomerarse durante el tiempo que transcurre para su medición y el valor obtenido suele no ser el real, sin embargo nos permite corroborar que es posible obtener celulosa con tamaños nanométricos.

Tabla 5.15 Diámetro hidrodinámico de la nanocelulosa obtenida de las diferentes biomásas.

MUESTRA	Diámetro (nm)		
	BAV	PTP	BCA
C ₄₅ t ₃₀ T ₂₅	58.8	46.5	43.00
C ₄₅ t ₃₀ T ₄₀	45.6	50.2	38.8
C ₄₅ t ₃₀ T ₄₅	43.6	52.4	41.5
C ₄₅ t ₃₀ T ₅₀	52.2	56.4	40.1
C ₄₅ t ₆₀ T ₂₅	39.1	45.8	47.0
C ₄₅ t ₆₀ T ₄₀	44.1	46.1	37.2
C ₄₅ t ₆₀ T ₄₅	41.4	40.6	40.0
C ₄₅ t ₆₀ T ₅₀	41.1	42.1	44.2
C ₅₅ t ₃₀ T ₂₅	34.5	43.8	47.5
C ₅₅ t ₃₀ T ₄₀	37.5	47.4	41.2
C ₅₅ t ₃₀ T ₄₅	34.6	45.1	44.3
C ₅₅ t ₃₀ T ₅₀	38.5	43.3	45.1
C ₅₅ t ₆₀ T ₂₅	37.9	40.1	39.6
C ₅₅ t ₆₀ T ₄₀	41.4	40.6	37.3
C ₅₅ t ₆₀ T ₄₅	46.1	40.6	44.3
C ₅₅ t ₆₀ T ₅₀	42.6	35.4	41.9
C ₆₅ t ₁₅ T ₂₅	40.6	40.1	41.4

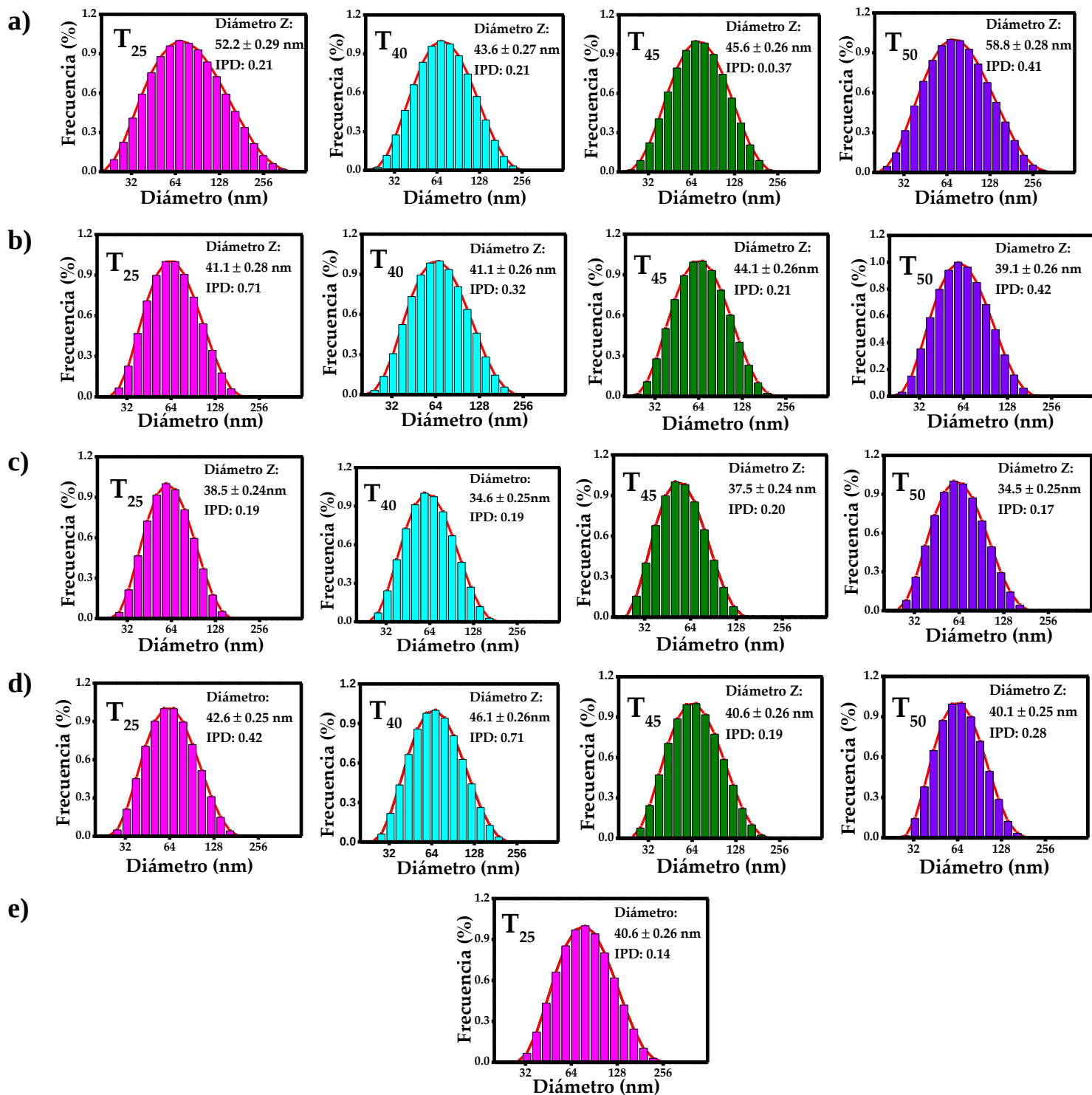


Figura 5.41 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de BAV obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) BAVC_{45t30} (b) BAVC_{45t60} c) BAVC_{55t30}, (d) BAVC_{55t60} y e) BAVC_{65t15T25}.

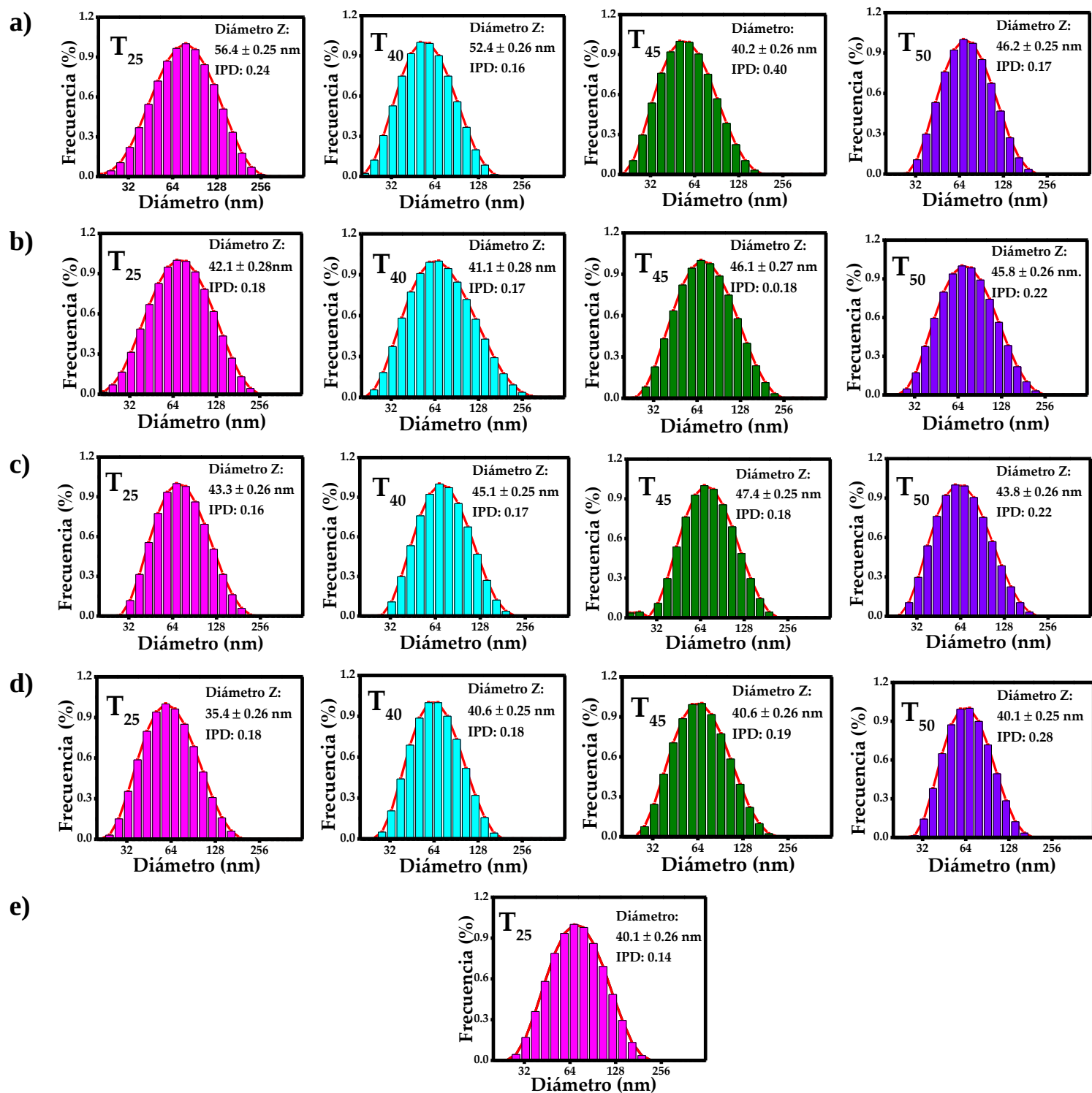


Figura 5.42 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de PTP obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) PTPC_{45t30} b) PTPC_{45t60} c) PTPC_{55t30}, (d) PTPC_{55t60} y e) PTPC_{65t15T25}.

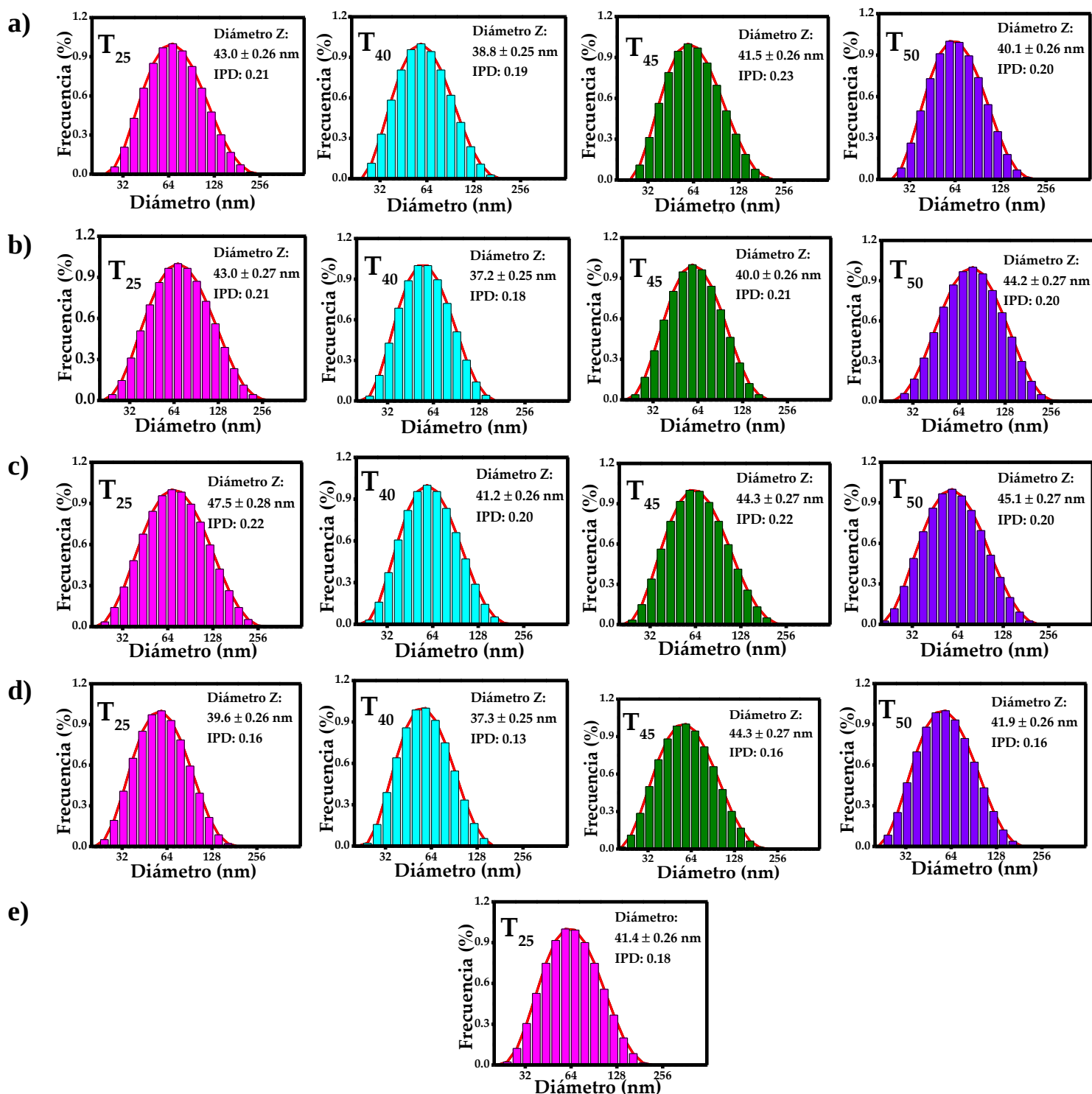


Figura 5.43 Histogramas de distribución del diámetro hidrodinámico de CNC de BCA obtenidos a diferentes concentraciones, tiempos de reacción y temperaturas a) BAVC_{45t30} (b) BCAC_{45t60} c) BCAC_{55t30}, (d) BCAC_{55t60} y e) BCAC_{65t15}T₂₅.

5.4 Síntesis de nanopartículas de plata NPsAg.

La síntesis verde de nanopartículas de plata, utilizando extracto acuoso de hojas de *Annona muricata* brinda un enfoque sostenible, respetuoso y amigable con el medio ambiente, esta planta contiene compuestos orgánicos que permiten la reducción y estabilización de la plata en su tamaño nanométrico, esta técnica permite obtener resultados en menor tiempo, minimizando costos en comparación con la síntesis química.

En la metodología propuesta anteriormente, se puede verificar la presencia de las nanopartículas de plata, cuando a la disolución de AgNO_3 en sus concentraciones de 1, 2 y 3 milimolar, se le agrega el extracto acuoso de hojas de *Annona muricata*, esta disolución sufre un cambio de coloración de color amarillo a café y posteriormente negro, el cual indica la reducción de la plata a nanopartículas, como se muestra en la Figura 5.44 y 5.45.

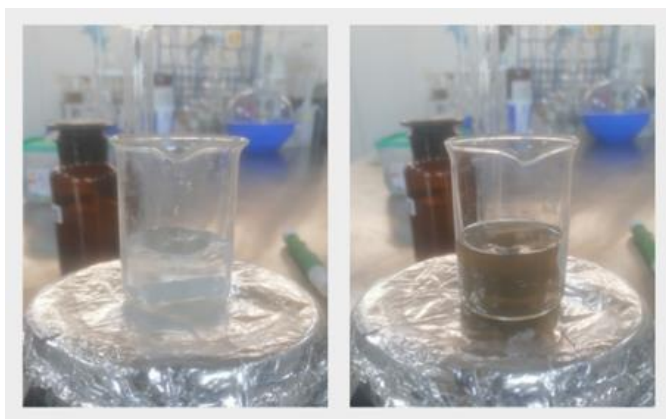


Figura 5.44 Síntesis de NPsAg, utilizando un método verde con extracto acuoso de *Annona muricata*.



Figura 5.45 Obtención de nanopartículas de plata.

5.4.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Se caracterizaron las hojas de *Annona muricata* y las nanopartículas de plata sintetizadas mediante el método verde, para conocer los grupos funcionales presentes en las biomoléculas responsables de la biosíntesis y reducción de los iones de plata (Figura 5.46), en este espectro se pueden observar diferentes señales a diferentes números de onda; la señal amplia observada en la banda de 3307 cm^{-1} se atribuye a los grupos OH del agua, también se debe a la presencia de vibraciones del grupo carboxílico y amidas primarias de las proteínas, también se atribuyen al estiramiento –OH debido a la presencia de fenoles y flavonoides [143], las señales en 2918 cm^{-1} corresponden al grupo N-H tensión de aminas; 2854 cm^{-1} correspondientes a compuestos aromáticos y también a los grupos funcionales C-H, tensión de alcanos [143]; en la señal de 1735 cm^{-1} se debe a la presencia de grupos C=O de los carbohidratos [144]; las vibraciones de estiramiento en 1628 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento N-H y C=O de los enlaces amina y amida asociados con las moléculas de proteína [145], C=O enlaces carbonilos. La señal encontrada en 1100 cm^{-1} , se asocia principalmente a los carbohidratos; La banda de absorción observada en 1018 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento C-O de los grupos alcohólicos. La reducción y protección de los iones de plata en NPsAg puede atribuirse a los fenoles, proteínas, grupos amino, alcanos, alquenos y flavonoides presentes en el extracto acuoso, la señal 1418 cm^{-1} también se asignó a la vibración de estiramiento N–H de las proteínas [146], también la señal en 604 cm^{-1} muestra la presencia de enlaces del grupo C-N que son una extensión de los enlaces amida en las proteínas [143].

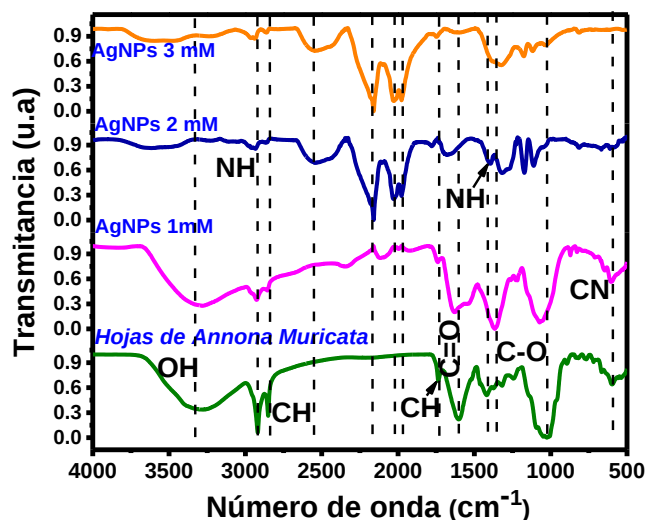


Figura 5.46 Espectros de FTIR, síntesis de NPsAg con extracto acuoso de *Annona muricata*.

5.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Las nanopartículas de plata fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión para conocer su estructura, en sus diferentes concentraciones de AgNO_3 , utilizados durante el proceso de síntesis, en la Figura 5.47 se pueden observar formas esféricas y tamaños de partículas que oscilan entre 12.59 y 73.46 nm, estos tamaños también han sido reportados por diversos autores [147]. La variabilidad en el tamaño de nanopartículas se puede atribuir en la concentración de AgNO_3 [148] como a la naturaleza del extracto vegetal, el cual contiene diversos metabolitos bioactivos como flavonoides, taninos alcaloides y ácidos fenólicos que participan en la reducción de Ag^+ y estabilización de las partículas formadas, la presencia de los aglomerados sugiere una posible interacción entre partículas por fuerzas físico-químicas (van der Waals, enlaces de H). A mayor concentración de AgNO_3 , se observa un aumento en el tamaño y número de aglomeraciones, lo cual coincide con el comportamiento de síntesis biogénica no controlada; sin embargo, se observa que las partículas más pequeñas indican que el extracto tiene capacidad de nucleación más rápida.

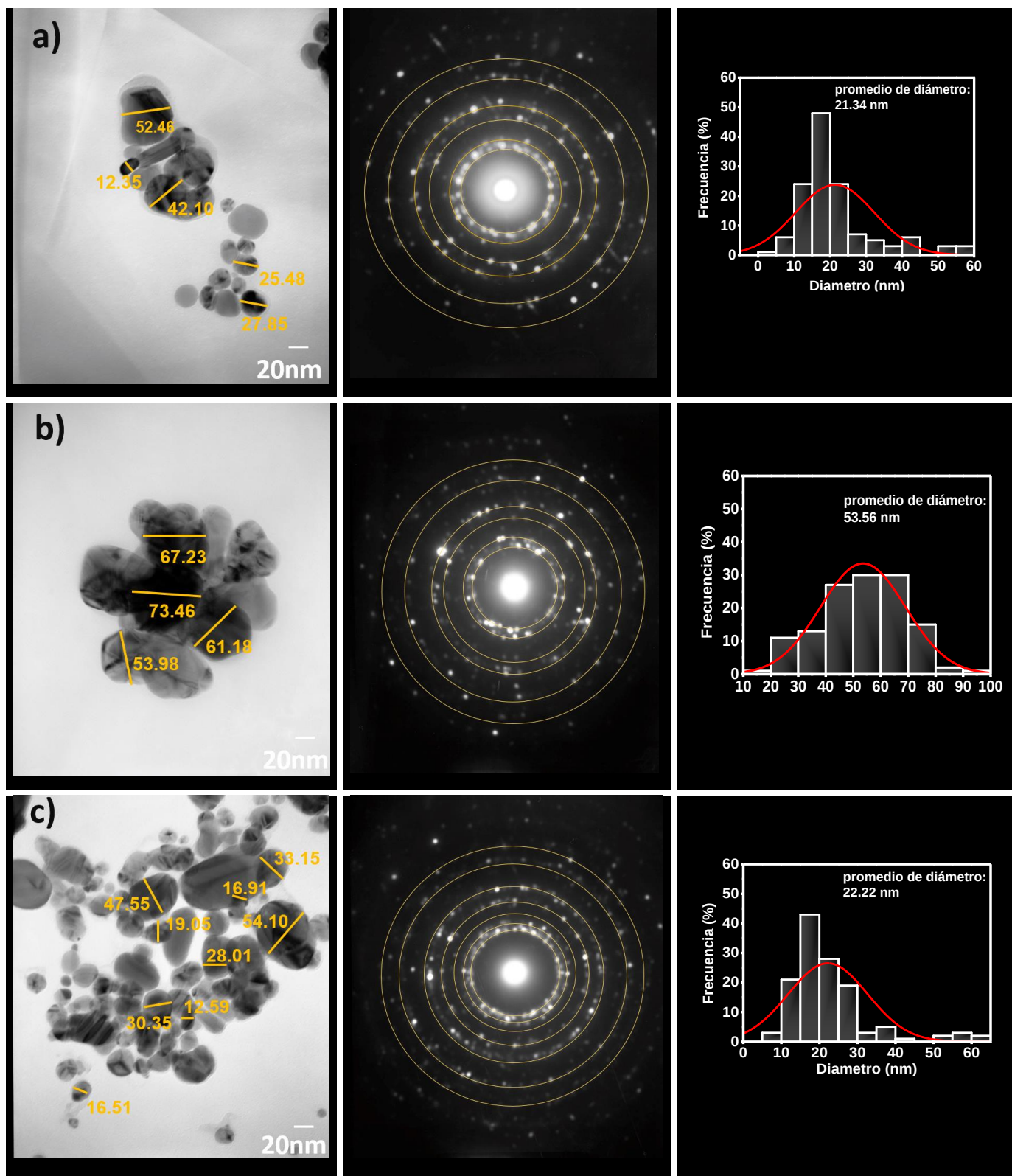


Figura 5.47 Micrografías TEM, de las NPsAg en sus diferentes concentraciones a) 1 mM, b) 2 mM y c) 3 mM.

5.4.3 Difracción de rayos X (DRX).

Se analiza las NPsAg de la concentración 1, 2 y 3 milimolar mediante difracción de rayos X y se obtuvieron señales cristalinas del sistema cúbico centrado en las caras de plata metálica (JCPDS 00-004-0783), en los planos (111), (200), (220), (311) y (222) en el ángulo 2θ de 38.16° , 44.30° , 64.48° , 77.82° y 81.75° respectivamente [145] como se muestra en la Figura 5.48, observándose un mayor crecimiento de nanopartículas en el plano (111). También se logran apreciar, algunas señales adicionales en el ángulo 2θ como: 28.02° , 32.44° y 46.25° correspondientes al ácido ascórbico presente en el extracto [149], las señales en el ángulo de 2θ 29.31° , 34.56° , 55.08° , 57.65° , 69.01° , 85.74° se atribuyen a la cristalización de compuestos orgánicos responsables de cubrir y estabilizar las nanopartículas de plata. Diversos autores han informado el éxito de la síntesis verde usando extractos acuosos de diversas especies de la familia *Annonaceae* en la formación de nanopartículas [150], También se han obtenido extractos de diversas partes de estas plantas, éstos contienen compuestos antioxidantes, flavonoides, fenoles, acetogeninas y presencia de ácido ascórbico [151, 152]. Así mismo se informa la variedad de extractos acuosos de otras plantas, la presencia de alcaloides, esteroides, saponinas esteroidales, glicoproteínas [153-156], flavonoides, ácido ascórbico, ácido fenólico y aminoácidos [157] correspondientes al extracto, los cuales pueden ser visibles en los espectros de difracción de rayos X [155, 158].

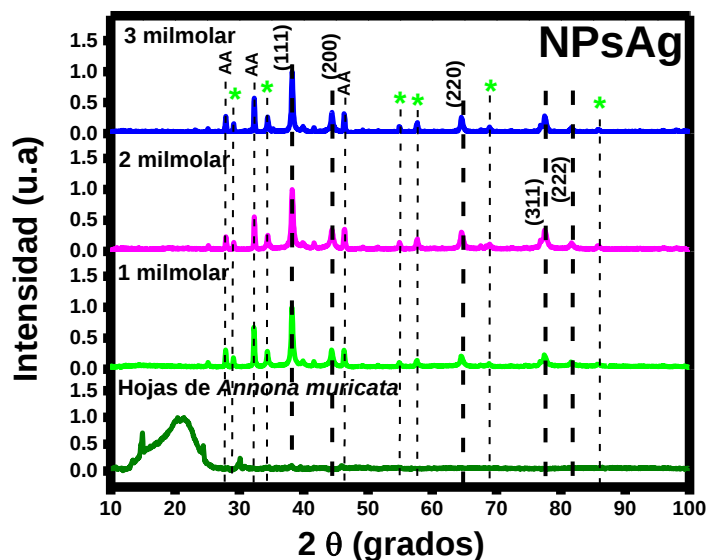


Figura 5.48 Difractograma de NPsAg en sus diferentes concentraciones.

5.4.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata fueron analizadas mediante espectroscopia de absorción ultravioleta-visible. En la Figura 5.49 se puede observar la reducción de los iones de Ag^+ a Ag^0 . Esto se relaciona al método de síntesis verde utilizado y ocurre gracias a la capacidad que poseen los componentes celulares o extracelulares, proteínas, carbohidratos, fenoles y metabolitos los cuales aportan electrones a los cationes de los metales, llevándolos a una forma metálica con carga cero y escala nanométrica. Las nanopartículas de plata presentan sus bandas de absorción en dependencia de los electrones libres de la superficie dentro de un potencial de coulomb, formado por el núcleo iónico de la nanopartícula cargado positivamente al que se le denomina resonancia del plasmón de la superficie (RPS). La resonancia del plasmón de superficie depende de factores como; concentración de las nanopartículas, distribución espacial, propiedades de la matriz que rodean a las nanopartículas, tamaño y forma [147]. Las señales observadas en la longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{\text{máx.}}$) se encuentran a 413 nm en la concentración de 1 milimolar y 555 nm en las concentraciones de 2 y 3 milimolar de la resonancia de plasmón superficial localizado. La banda plasmónica de una suspensión de nanopartículas de plata puede estar relacionada con alguna característica morfológica de la muestra, por lo que cuanto mayor es el diámetro de las esferas de NpsAg, más se desplaza hacia el rojo $\lambda_{\text{máx}}$ y cuanto más polidispersa es la distribución de tamaño, mayor es el valor FWHM.

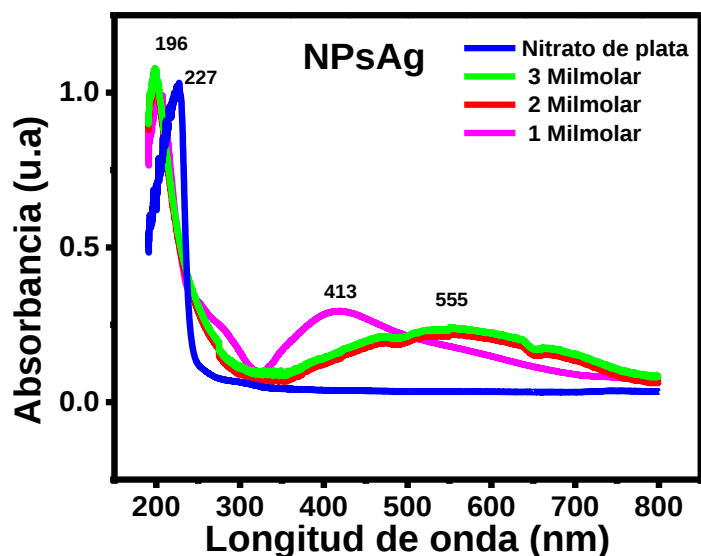
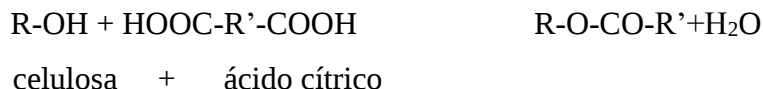


Figura 5.49 Espectros UV-vis de las NPsAg en sus diferentes concentraciones de síntesis.

5.5 Hidrogeles.

Los hidrogeles de nanocelulosa, quitosano presentan una reticulación química de enlaces covalentes promovidos por el agente entrecruzante o reticulante ácido cítrico (Figura 5.50). La nanocelulosa con grupos -OH en su superficie, el quitosano con grupos -OH y -NH₂ derivados de la desacetilación de la quitina y el ácido cítrico con grupos carboxilo -COOH. Formación de enlaces éster: Los grupos hidroxilo (-OH) de la nanocelulosa y del quitosano reaccionan con los grupos carboxilo del ácido cítrico para formar enlaces éster (-CO-O-):



Posible formación de enlaces amida:

Los grupos amino (-NH₂) del quitosano pueden reaccionar con los grupos carboxilo del ácido cítrico para formar enlaces amida(-CO-NH-):



Cuando los grupos funcionales reaccionan entre sí, se forma la red tridimensional entrecruzada, el grado de entrecruzamiento determina la capacidad de hinchamiento, porosidad y la difusión de las nanopartículas de plata

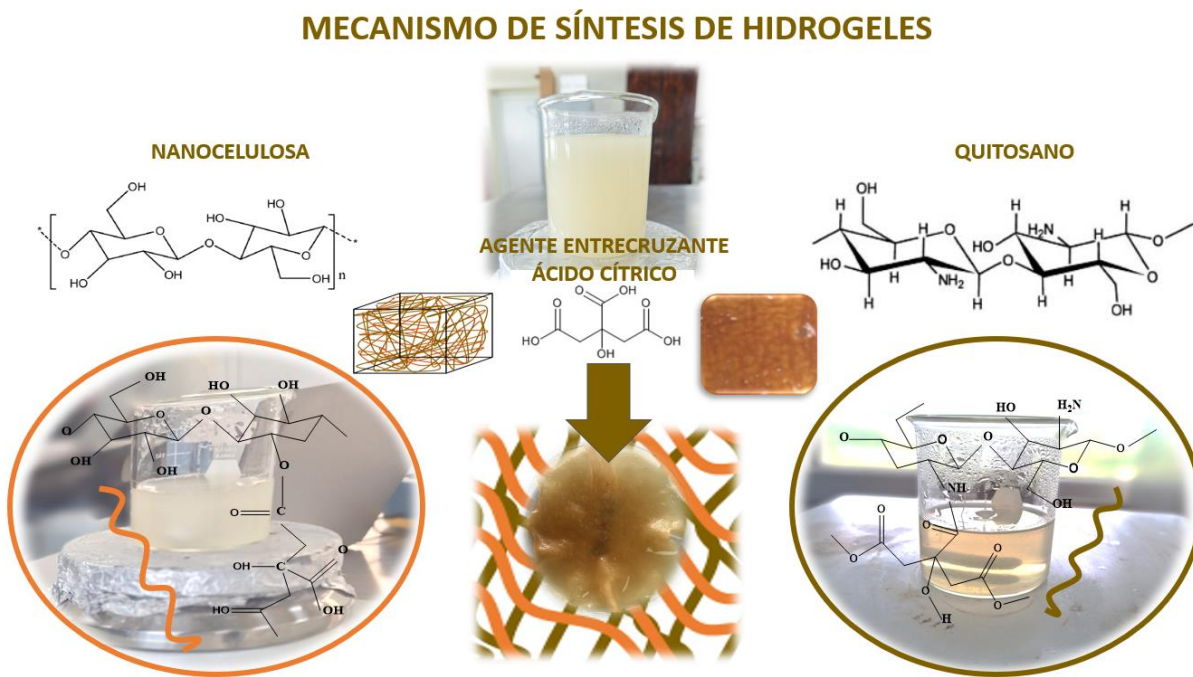


Figura 5.50 Mecanismo de reacción de la síntesis de hidrogeles.

Los hidrogeles se sintetizan con la metodología propuesta anteriormente, se eligió la nanocelulosa con base al porcentaje de cristalinidad para la síntesis de los hidrogeles de las 3 concentraciones en las 3 biomasas, la concentración del 65% con 15 minutos de reacción y 25 °C no tuvo que ser comparada con más tiempo y temperatura, ya que se degradaba, por lo tanto, sirvió como punto de partida en la síntesis de los hidrogeles, sintetizándose en tres proporciones con el quitosano y de esta forma obtener una formulación adecuada para ser caracterizada y analizada como se muestra en la Figura.5.51, la proporción 1:1 de celulosa con quitosano, presenta fragilidad después de ser secada, por lo que no es adecuada para el uso como apósito de hidrogel, la proporción 1:1.5, también muestra fragilidad en comparación con la proporción, 1:2, debido a estas características se estarán formulando los hidrogeles con estas proporciones.

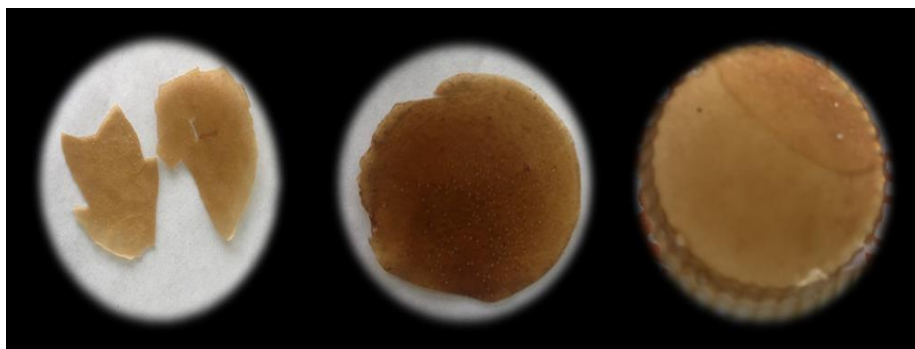


Figura 5.51 Hidrogeles de celulosa quitosano con diferentes proporciones, a)1:1, b)1:1.5 y c)1:2

5.5.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Quitosano.

El espectro obtenido del quitosano mostró grupos funcionales característicos de este polímero (Fig. 5.52). Se observa una señal de absorción que corresponde al número de onda 3351 cm^{-1} que indica el estiramiento de la vibración del grupo NH, vibración de estiramiento del grupo OH y enlaces de hidrógeno intramoleculares. La señal de absorción observada entre $2904\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$ corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos de del grupo funcional CH, la señal ubicada en 1640 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos C=O de la amida, en 1548 cm^{-1} banda de absorción correspondiente al grupo funcional NH correspondiente a la amida II, así mismo la banda de absorción de 1382 cm^{-1} corresponde al

estiramiento del grupo funcional CN de la amida III que confirman la presencia de grupos N-acetilo residuales [159, 160], la señal de 1061cm^{-1} estiramiento de la vibración de puente C-O-C; la señal de absorción ubicada en 1005 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos CO [161], los grupos funcionales C-O-C en la señal 885 cm^{-1} se atribuyen a la quitina

ácido cítrico.

Se analizó el ácido cítrico mediante FTIR, para conocer los grupos funcionales presentes y su interacción como agente reticulante en la producción de hidrogeles, se pudieron detectar los siguientes grupos funcionales. La señal de 3281cm^{-1} se atribuye a los grupos OH del ácido cítrico, las señales de 1690 cm^{-1} y 1734 cm^{-1} banda de absorción característica del estiramiento del C=O de los grupos carboxilos presentes en el ácido cítrico[162], la banda de absorción de 1034 cm^{-1} estiramiento del grupo funcional C-O correspondiente a los grupos carboxilo que se encuentra en el ácido cítrico [162].

Hidrogel de celulosa y quitosano

Los hidrogeles obtenidos de la síntesis de celulosa (BAV, BCA y PTP), quitosano y ácido cítrico se estudiaron mediante FTIR, Figura 5.53. Las señales entre 3700 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} se puede ver una disminución en la banda de absorción atribuido a los grupos funcionales OH en la reacción de esterificación del ácido cítrico con la celulosa y quitosano [162, 163], las bandas de absorción observadas en 2916 cm^{-1} y 2844 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétricos y asimétricos de la celulosa y quitosano, la banda en 1737 cm^{-1} es una señal de absorción derivada del estiramiento de los grupos funcionales C=O provenientes del grupo carboxilo del ácido cítrico o del C=O del grupo éster [163]; así mismo, se observa una fuerte banda de absorción entre $1687\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la vibración de estiramiento de los grupos C=O de la amida en el quitosano, en la señal de $1418\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ corresponde al grupo CH_2 asimétrico presentes en la zona amorfa de celulosa I, la señal de 1377 cm^{-1} vibraciones de flexión de los grupos de CO y CH_3 correspondiente a la zona amorfa de la celulosa, 1167 cm^{-1} estiramiento asimétrico y simétrico de C-O-C en celulosa, $1135\text{-}1083\text{ cm}^{-1}$ estiramiento del enlace glicosídico C-O-C del quitosano, las señales entre $900\text{-}897\text{ cm}^{-1}$ vibración y

estiramiento de C-O-C y CH en enlaces β - glicosídicos en celulosa, la señal de 780 cm^{-1} presenta estiramiento C-C del anillo de piranosa perteneciente a la lignina.

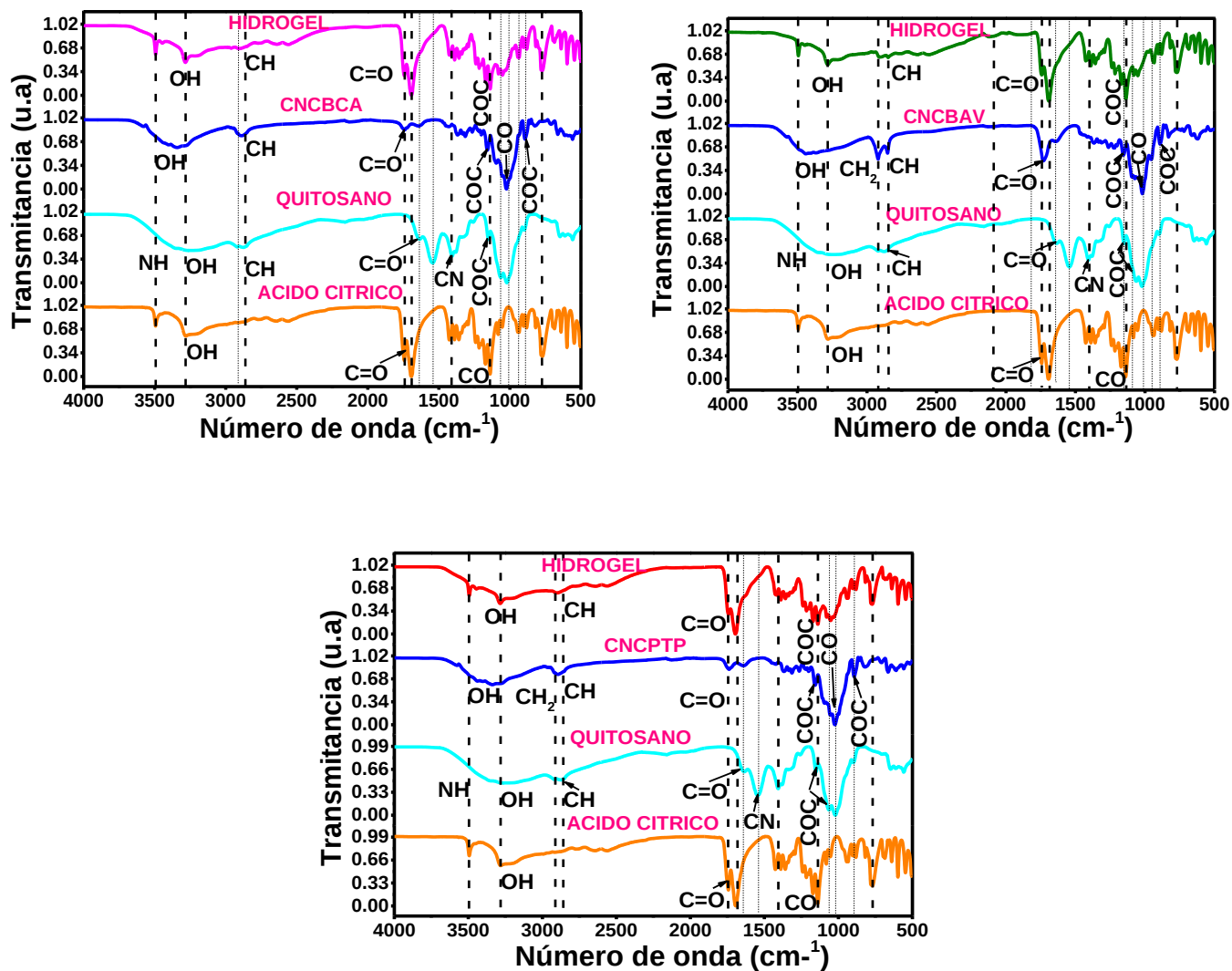


Figura 5.52 Espectros de FTIR de celulosa, quitosano, ácido cítrico e hidrogel sintetizados con las tres biomásas con la concentración del 65% peso de H_2SO_4 .

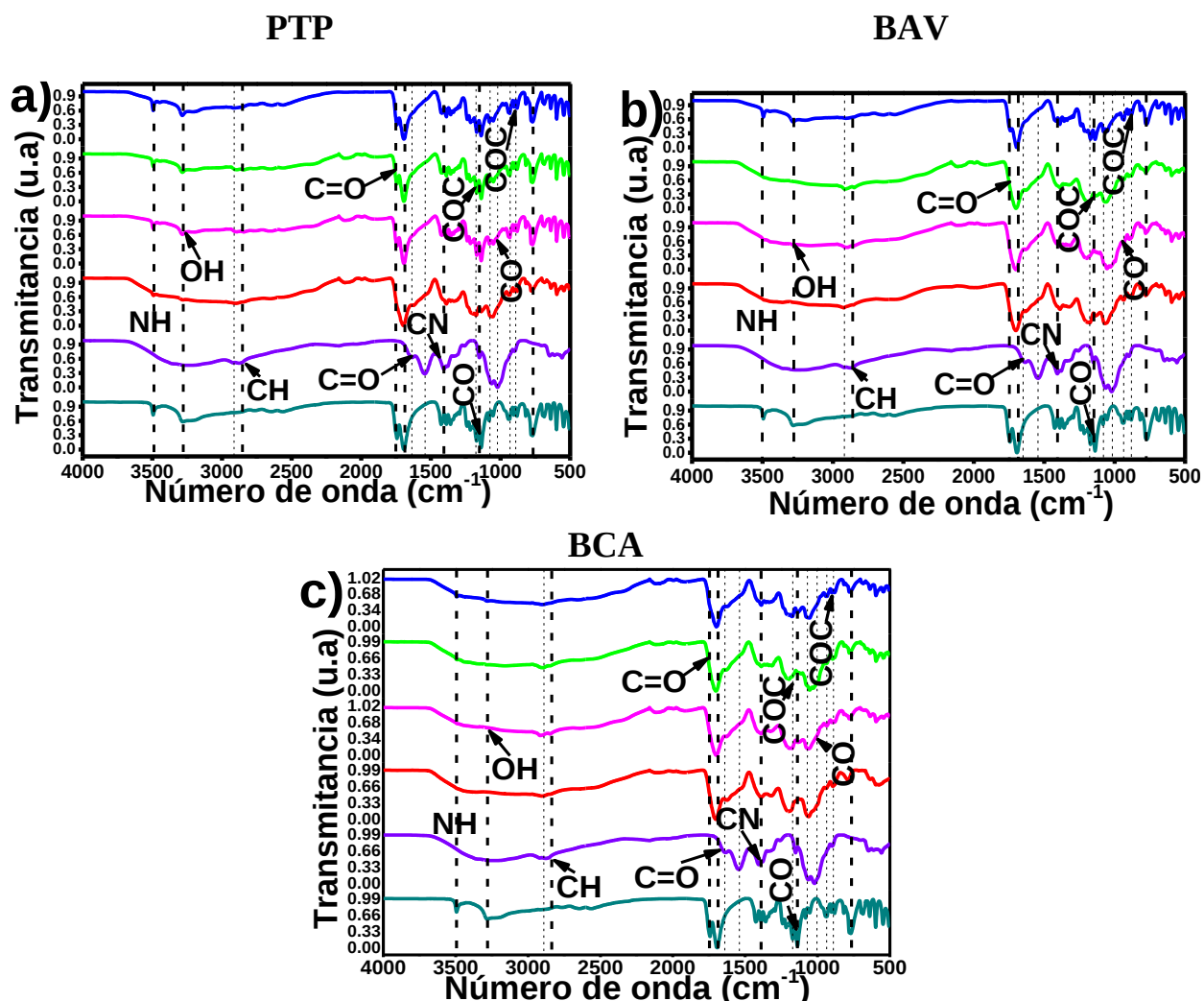


Figura 5.53 Espectros de FTIR de hidrogeles sintetizados con las tres biomazas con la concentración del 45 y 55% peso de H_2SO_4 .

5.5.2 Fracción gel.

La fracción gel es un parámetro fundamental en la caracterización físico-química de los hidrogeles, refleja el grado de entrecruzamiento dentro de la red polimérica; este parámetro se obtuvo con la metodología descrita anteriormente, los resultados obtenidos de la fracción gel de cada hidrogel se muestran en la Tabla 5.16 y 5.17, en ella se puede observar que los valores obtenidos de cada hidrogel indican una alta eficiencia de reticulación, presentando el mayor grado de entrecruzamiento observado en el % de fracción gel obtenido en los hidrogeles de pseudotallo de plátano (PTP) de entre 83-86%. Los hidrogeles de bagazo de

caña de azúcar y bagazo de *Aloe vera* muestran un porcentaje de fracción gel ligeramente menores 75-81% y 77-81% respectivamente. Estos resultados afirman el papel del AC como gente reticulante promoviendo procesos de esterificación y contribuyendo a la red tridimensional estable.

Tabla 5.16 Fracción gel de los hidrogeles de BAV, PTP y BCA

Hidrogeles sin funcionalizar			
Hidrogel	% Porosidad	Tamaño de poro μm	% Fracción gel
BAVH1	53.45 $\pm$ 1.24	2.38 $\pm$ 0.39	81.91 $\pm$ 2.86
BAVH2	55.09 $\pm$ 0.90	2.26 $\pm$ 0.39	79.13 $\pm$ 1.42
BAVH3	54.89 $\pm$ 0.67	2.53 $\pm$ 0.55	78.19 $\pm$ 1.85
BAVH4	53.37 $\pm$ 6.28	3.15 $\pm$ 0.10	77.93 $\pm$ 1.88
BAVH5	50.68 $\pm$ 6.07	2.83 $\pm$ 0.08	77.09 $\pm$ 1.43
PTPH6	58.20 $\pm$ 1.46	2.52 $\pm$ 0.87	84.26 $\pm$ 1.81
PTPH7	60.77 $\pm$ 2.60	2.60 $\pm$ 0.34	85.94 $\pm$ 1.86
PTPH8	58.80 $\pm$ 0.97	2.81 $\pm$ 0.28	83.45 $\pm$ 2.67
PTPH9	57.37 $\pm$ 0.86	2.45 $\pm$ 0.11	86.60 $\pm$ 2.62
PTPH10	55.55 $\pm$ 0.37	1.38 $\pm$ 0.10	85.06 $\pm$ 2.88
BCAH11	51.37 $\pm$ 0.37	3.07 $\pm$ 0.37	81.58 $\pm$ 5.02
BCAH12	52.38 $\pm$ 0.11	2.70 $\pm$ 0.11	81.54 $\pm$ 5.06
BCAH13	48.82 $\pm$ 0.14	2.76 $\pm$ 0.14	76.87 $\pm$ 5.33
BCAH14	50.62 $\pm$ 0.06	2.71 $\pm$ 0.06	75.00 $\pm$ 5.93
BCAH15	52.02 $\pm$ 0.32	3.01 $\pm$ 0.32	80.51 $\pm$ 5.29

Tabla 5.17 Fracción gel de los hidrogeles funcionalizados de BAV, PTP y BCA.

Hidrogeles funcionalizados (NPs)			
Hidrogel	% Porosidad	Tamaño de poro μm	% Fracción gel
BAVHF1	57.76 ± 3.05	10.93 ± 0.69	85.18 ± 2.89
BAVHF2	54.64 ± 5.08	11.02 ± 3.34	84.23 ± 1.83
BAVHF3	51.51 ± 0.99	11.32 ± 1.14	82.47 ± 2.05
BAVHF4	56.15 ± 8.12	13.86 ± 3.52	82.57 ± 2.09
BAVHF5	60.24 ± 0.66	13.31 ± 0.22	84.96 ± 1.54
PTPHF6	51.99 ± 3.56	12.05 ± 0.66	84.68 ± 0.90
PTPHF7	54.52 ± 5.38	12.69 ± 1.60	85.46 ± 1.03
PTPHF8	56.99 ± 0.72	11.85 ± 2.17	84.20 ± 1.11
PTPHF9	59.21 ± 3.09	12.74 ± 0.37	85.53 ± 1.14
PTPHF10	58.13 ± 0.03	11.58 ± 2.15	84.35 ± 1.16
BCAHF11	57.36 ± 4.50	10.30 ± 1.45	83.68 ± 1.83
BCAHF12	54.11 ± 4.01	11.46 ± 1.32	83.72 ± 1.85
BCAHF13	57.34 ± 5.35	12.85 ± 1.29	82.12 ± 1.96
BCAHF14	59.83 ± 81.90	13.51 ± 0.98	81.29 ± 2.17
BCAHF15	59.95 ± 3.56	13.38 ± 2.41	82.27 ± 1.93

Posterior a la evaluación de hidrogeles, se procedió a la funcionalización con NPsAg, para su aplicación como apósito en la industria médica, observándose un incremento en las de bagazo de *Aloe vera* de 77.09 ± 1.43 a 84.96 ± 1.54 %, en bagazo de caña de azúcar de 76.87 ± 5.33 a 82.12 ± 1.96 %, mientras que en pseudotallo de plátano se mantiene una red reticulada estable. La comparación de hidrogeles con y sin NPsAg, mostro una tendencia general al incremento o conservación de la fracción gel analizada, después de la incorporación de las nanopartículas de plata. En el caso de los hidrogeles de BAV y BCA se observa que las nanopartículas de plata no solo no interfieren en la reticulación de la red, si no que podría favorecer interacciones físicas o químicas dentro de la estructura del hidrogel.

En el caso de PTP los valores fueron elevados con o sin NPsAg lo cual indica una red altamente reticulada. Estos resultados son similares a los reportados por Popescu et. al 2025 y Moreno Ruiz et. al. 2023, quienes describen la capacidad de las NPsAg de integrarse en hidrogeles sin alterar la red de entrecruzamiento, permitiendo una reorganización física [164, 165].

5.5.3 Porosidad y tamaño de poro.

La porosidad es un parámetro estructural clave en los hidrogeles, influye directamente en la capacidad de absorción, hinchamiento, difusión de solutos. Es la principal característica de los hidrogeles en aplicaciones biomédicas, debido a que influye en la estructura 3D y propiedades de hinchamiento manteniendo sus propiedades estructurales, la interconexión y tamaño de los poros juega un papel crucial para facilitar procesos de difusión efectivos; como apósitos en la cicatrización de heridas un tamaño de poro adecuado garantiza la permeabilidad del aire, mientras que un tamaño excesivo incrementa el riesgo de contaminación bacteriana[166-168]. Estudios recientes afirman que el tamaño de poro disminuye en relación con una concentración mayor de cristales de nanocelulosa y se atribuye a la reticulación física como a la estructura rígida y similar a una varilla de los CNC. Sin embargo, el aumento de la concentración de CNC en la estructura de red dentro del hidrogel se vuelve más densa, lo que genera una mayor rigidez de las cadenas de polímero [169], la porosidad mínima necesaria para el intercambio de gases y el transporte de nutrientes es de alrededor de 30-40 μm [170]. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación en el % de porosidad de los hidrogeles aumento significativamente en BAV HF1 de 53.45 ± 1.24 a 57.76 ± 3.05 , BAVHF4 de 53.37 ± 6.28 a 56.15 ± 8.12 , BAVHF5 de 50.68 ± 6.07 a 60.24 ± 0.66 , PTPHF9 57.37 ± 0.86 a 59.21 ± 3.09 , PTPHF10 de 55.55 ± 0.37 a 58.13 ± 0.03 , BCA11 de 51.37 ± 0.37 a 57.36 ± 4.50 , BCA12 de 52.38 ± 0.11 a 54.11 ± 4.01 , BCA13 de 48.82 ± 0.14 a 57.34 ± 5.35 , BCA14 50.62 ± 0.06 a 59.83 ± 1.90 , BCA15 de 52.02 ± 0.32 a 59.95 ± 3.56 y disminuye en los hidrogeles, BAVHF2 de 55.09 ± 0.90 a 54.64 ± 5.08 , BAVHF3 de 54.89 ± 0.67 a 51.51 ± 0.99 , PTPHF6 de 58.20 ± 1.46 a 51.99 ± 3.56 PTPHF7 de 60.77 ± 2.60 a 54.52 ± 5.38 , PTPHF8 de 58.80 ± 0.97 a 56.99 ± 0.72 En los hidrogeles de BAV y BCA la incorporación de las nanopartículas de plata incrementa significativamente la porosidad en la mayoría de las muestras, se observa que en los hidrogeles de PTP la tendencia es más variable, con ligeras reducciones de porosidad, pero sin cambios drásticos,

este comportamiento sugiere que las NPsAg, inducen a una reorganización morfológica dentro de la matriz polimérica del hidrogel sin afectar significativamente su porosidad. La incorporación de las nanopartículas de plata, obtenidas por el método verde en los hidrogeles funcionalizados, incremento considerablemente el tamaño de poro en comparación con los hidrogeles sin funcionalizar, en todos los hidrogeles se observó un aumento de 3 a 10 μm en el tamaño promedio del poro. Posterior a la funcionalización con NPsAg se observaron cambios significativos en el tamaño de poro de todos los hidrogeles, observándose mayor incremento en; BAVH1 de 2.38 a 10.93 μm , PTPH6 de 2.52 a 12.05 μm y BCAH15 de 3.01 a 13.38 μm . Los resultados obtenidos evidencian un aumento en el tamaño de poro al incorporar las NPsAg, la porosidad sin embargo se mantiene constante, la cual indica una reorganización morfológica más que una pérdida estructural.

5.5.4 Determinación del comportamiento de hinchamiento.

Se analizaron los hidrogeles seleccionados a diferentes pH con la finalidad de evaluar el comportamiento de hinchazón que está relacionado con el tamaño y estructura del poro y afectan su rendimiento e influyen en la absorción de fluidos, liberación de fármacos e infiltración celular [169], esta propiedad es favorable en la cicatrización de heridas, mantiene humedad y previene la formación de costras secas y evita dolor durante el cambio de apósito [171, 172]. En las primeras 6 h los hidrogeles muestran un hinchamiento relativamente rápido, y gradualmente alcanzan un valor de equilibrio a las 12 h, esto se debe principalmente a que presenta grupos funcionales NH y OH, el máximo hinchamiento de los hidrogeles se observó a un pH 4 como se observa en la Figura 5.54 y se presenta en menor proporción con el de pH 10, el cual presenta los menores valores de hinchamiento, lo cual puede deberse a diversos factores como; a pH ácido el quitosano se encuentra protonado (es decir, cargado positivamente) y presenta una mayor solubilidad en agua. Sin embargo, a pH > 6,5, los grupos amino del quitosano se desprotonan, lo que disminuye la solubilidad del polímero [173].

Los resultados anteriores confirmaron la sensibilidad al pH de los hidrogeles, la absorción de agua se atribuye principalmente a los grupos hidrófilos presentes en el hidrogel, así como a la repulsión electrostática de los componentes, que mejora la retención de agua, además el

comportamiento de hinchamiento del hidrogel, también está influenciado por el agente reticulante

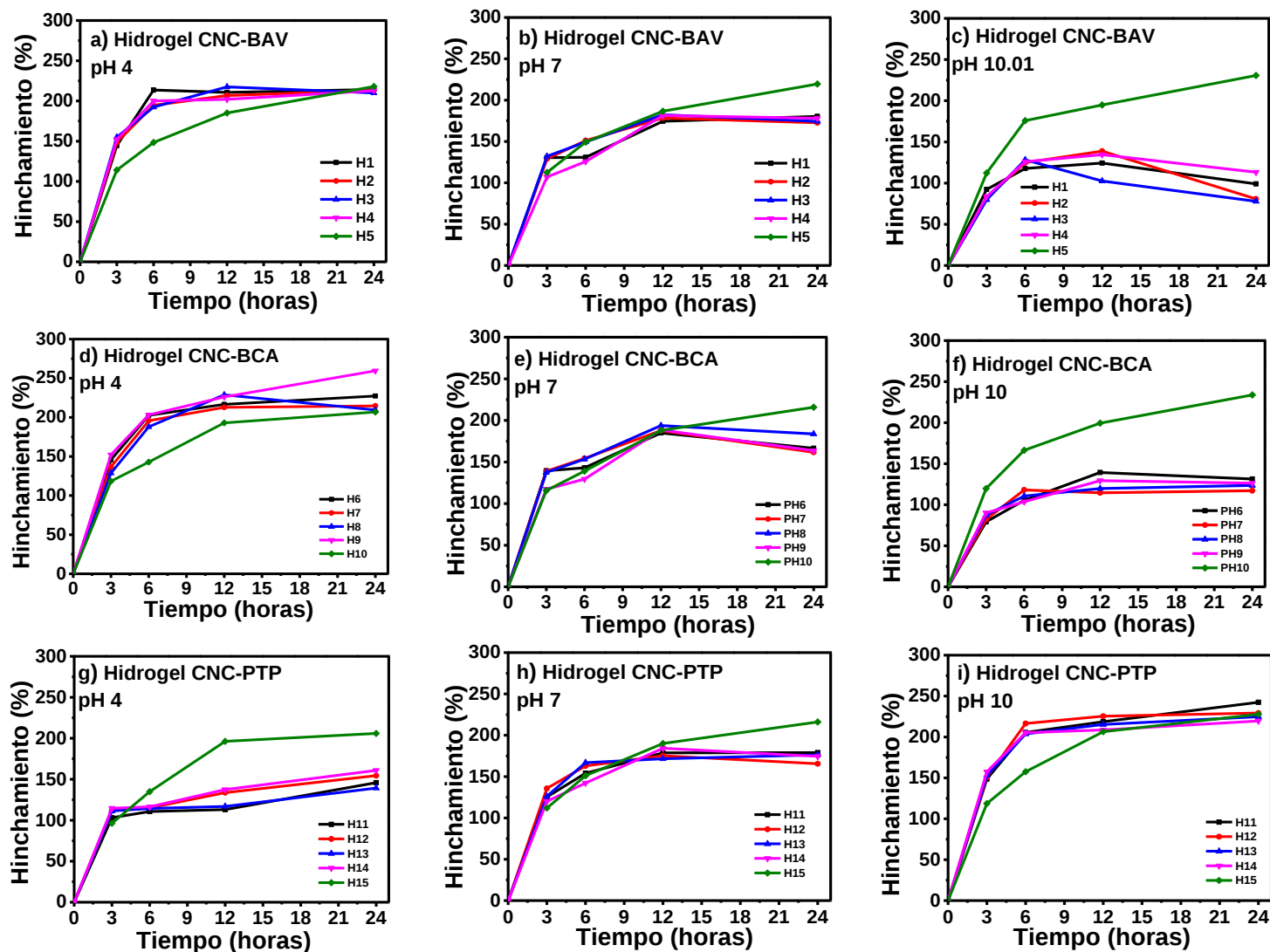


Figura 5.54 % de hinchamiento de los hidrogeles del 45, 55 y 65 % peso a pH 4, 7 y 10.

5.5.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se observó la morfología de los hidrogeles por medio de microscopia electrónica de barrido, esta técnica nos permite observar la morfología de la superficie y la estructura de los poros. Las micrografías observadas en los hidrogeles obtenidos de nanocelulosa proveniente de BAV, BCA y PTP muestran poros interconectados, los enlaces de hidrogeno de las moléculas de agua de la celulosa-quitosano y ácido cítrico contribuyen a la estructura de los hidrogeles [174]. Las imágenes MEB se tomaron en la superficie de los hidrogeles, como se muestra en las Figuras 5.55 y 5.56 las cuales muestran una estructura porosa y rugosa; los poros abiertos y las redes interconectadas son favorables en la ingeniería de tejidos, facilitan la migración, la unión, proliferación celular y transferencia de nutrientes [175], la superficie observada, es favorable como apósitos para heridas, debido a que absorbería los exudados de la herida e intercambiaría fácilmente oxígeno y nutrientes a través de sus poros[176]. Adema; también, estos materiales presentan una superficie compacta o densa en algunas zonas, lo que puede correlacionarse con una mayor reticulación en la red de hidrogeles. La superficie compacta y densa proporciona rigidez, por lo que la estructura puede mejorar las propiedades mecánicas del hidrogel [177]. En las zonas restantes, el hidrogel presentaba una superficie arrugada y poros de diferentes tamaños correlacionados con la capacidad de retención de agua. La porosidad es la principal característica de los hidrogeles para mantener sus propiedades estructurales; la interconexión entre los poros y su tamaño tienen un papel crucial a la hora de facilitar los procesos de difusión de los agentes. La porosidad de los hidrogeles estudiados osciló entre el 50 y el 60 %; como puede observarse en la Tabla 6, existen cambios en la porosidad en función de las condiciones de síntesis y su funcionalización con NPsAg. Estos resultados concuerdan con otros materiales de apósito novedosos fabricados en los últimos años, como el hidrogel de poloxámero utilizado para la reepitelización de lesiones cutáneas; que presentó valores de porosidad entre 36.47 ± 0.74 % y 41.44 ± 4.19 % [178]. Sin embargo, los valores de porosidad fueron inferiores en comparación con otros datos comunicados (Tabla 3). Este desajuste puede atribuirse a dos factores: la cristalinidad de las muestras y la elevada reticulación observada, que da lugar a una superficie menos porosa. Estudios recientes afirman que el tamaño de poro disminuye en relación con una mayor concentración de cristales de nanocelulosa, lo que genera un cambio en el valor de porosidad atribuido a la reticulación física, así como a la estructura de los CNCs. Sin embargo, con el aumento de la concentración de CNC, la estructura de red

dentro del hidrogel se hace más densa, dando lugar a una mayor rigidez de las cadenas poliméricas [169]. El tamaño medio de los poros para el hidrogel CNC-BAV osciló entre 2.26 a 10.93 μm , entre 2.45 y 12.05 μm para el hidrogel CNC-PTP y entre 3.01 y 13.38 en CNC-BCA. Según la IUPAC, estos tamaños de poro ($\varnothing$) se clasifican como macroporos porque tienen un tamaño superior a 50 nm [179], estos cambios en el tamaño de poro entre hidrogeles sin funcionalizar o funcionalizados también pueden ser apreciados en la micrografías analizadas Figuras 5.55 y 5.56

Resultados similares fueron reportados por Muhammad Rizwan, el hidrogel sintetizado a partir de celulosa de *Acer platanoides* exhibió tamaños de poros que van de 2 a 25 μm . Los autores descubrieron que una superficie porosa favorece una mayor capacidad de absorción y, en consecuencia, un mayor índice de hinchamiento [180]. En general, las estructuras porosas del hidrogel en el rango de 3-20 μm desempeñan un papel crucial en la mejora de la proliferación de queratinocitos epidérmicos y células de fibroblastos durante la cicatrización debido a la distribución de diferentes nutrientes solubles en el medio de cultivo o sustrato de la herida entre las células. Aunque los tamaños de poro dentro del intervalo de 20 -125 μm pueden garantizar la permeabilidad al agua y ayudar a la regeneración de la piel proporcionando el oxígeno y los nutrientes necesarios para la adaptación celular [120], también pueden aumentar el riesgo de contaminación bacteriana [181]. Así pues, los resultados obtenidos entran dentro del intervalo adecuado para ser utilizados como hidrogeles para la cicatrización de heridas.

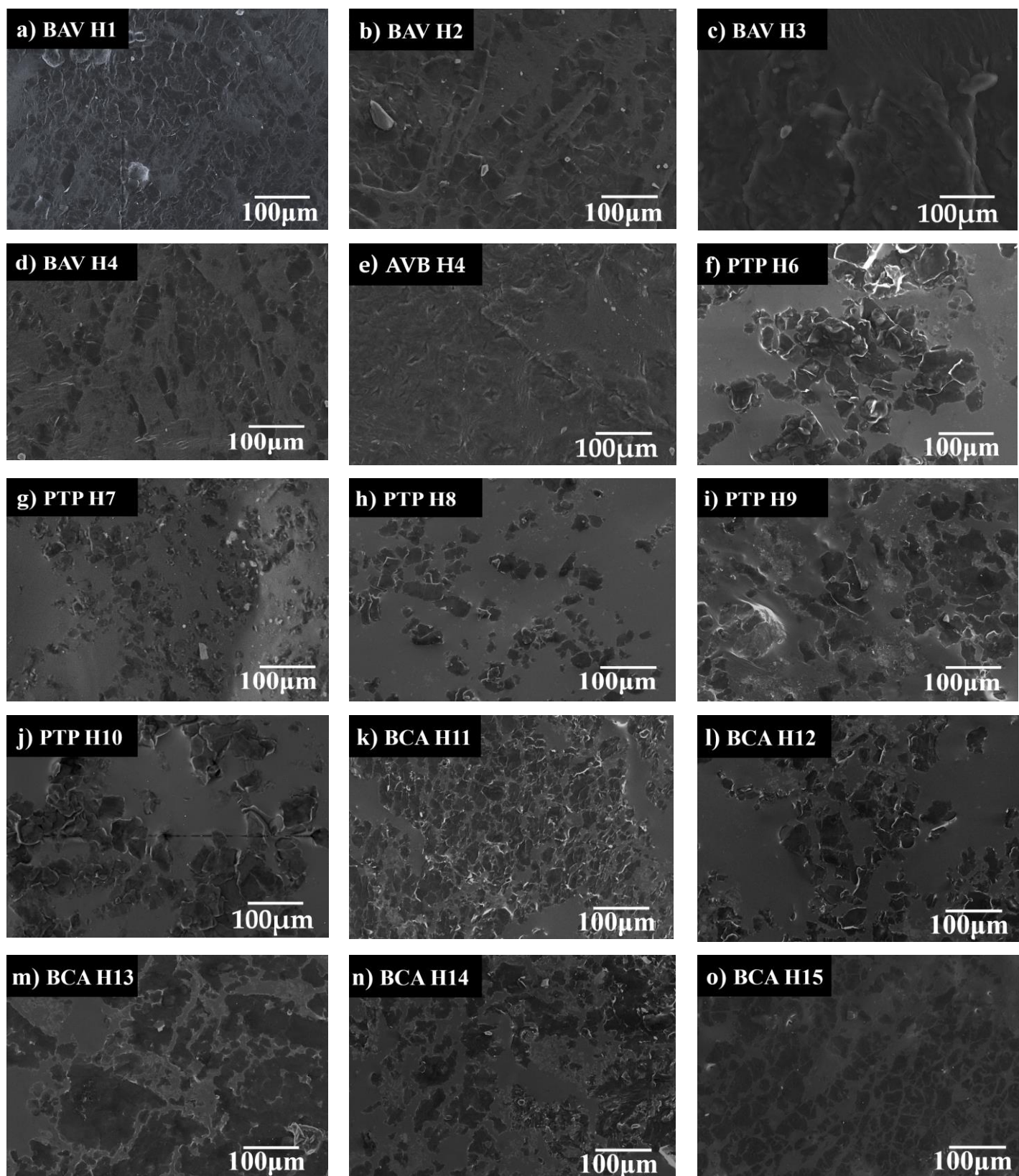


Figura 5.55 Micrografías de hidrogeles de nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico; a-e) bagazo de *Aloe vera*, f-j) pseudotallo de plátano y k-o) bagazo de caña de azúcar.

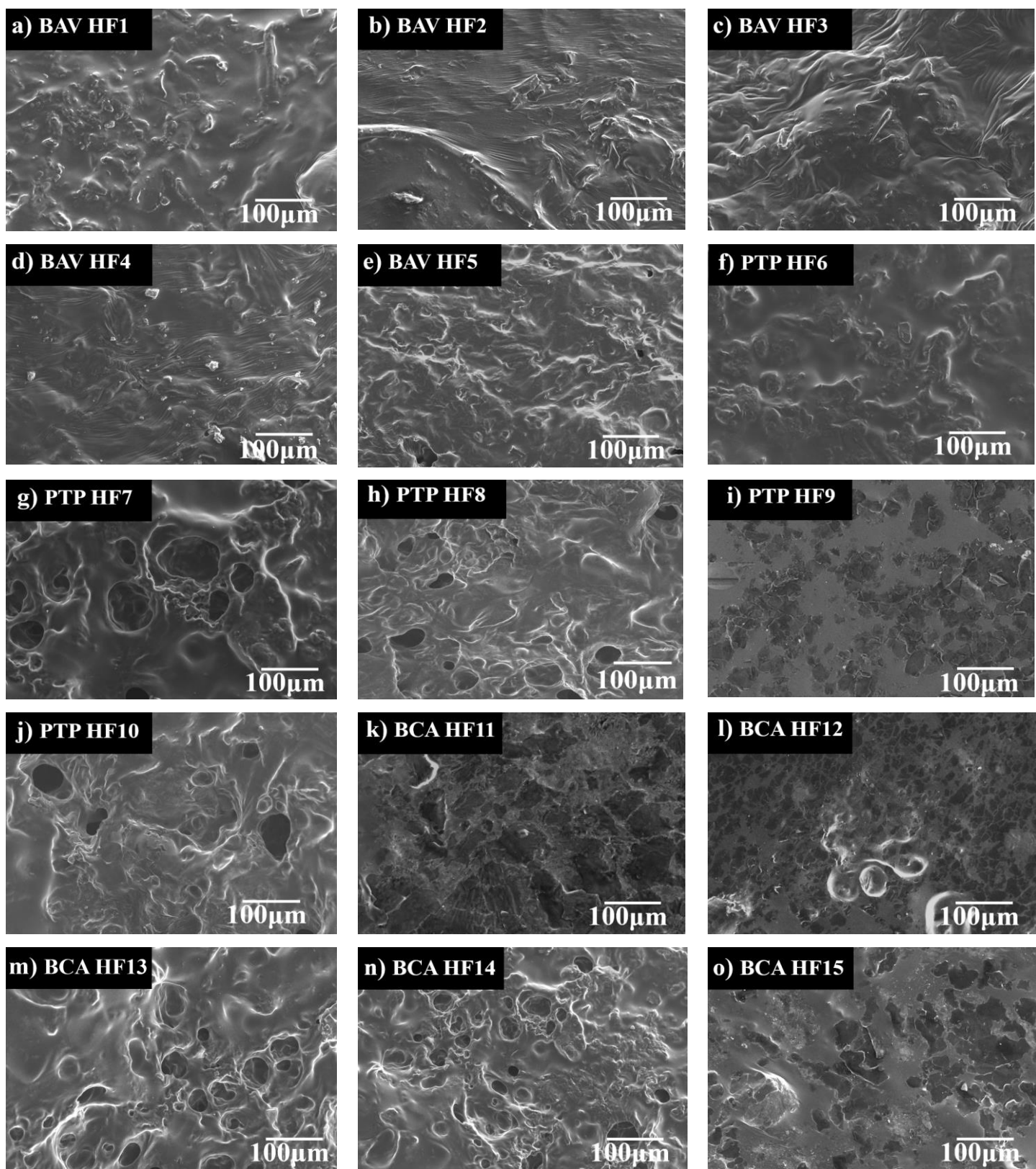


Figura 5.56 Micrografías de hidrogeles funcionalizados de nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico; (a-e) bagazo de *Aloe vera*, (f-j) pseudotallo de plátano y (k-o) bagazo de caña de azúcar.

5.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

La degradación térmica de los hidrogeles se analizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un intervalo de temperaturas de 30 a 500 °C. Las propiedades de estabilidad térmica de los hidrogeles se analizaron en términos de las relaciones de masa de los componentes en varias etapas. Las curvas de TGA y termogravimetría derivada (DTG) mostraron tres etapas principales de pérdida de peso (Figuras 5.57, 5.58 y 5.59). La primera pérdida de peso (WL) localizada entre 30-150 °C corresponde a ~5 % de evaporación de agua interna en todos los hidrogeles. La segunda etapa de degradación, de 155 a 280 °C, con una mayor pérdida de peso indicada por DTG a 190 °C, se atribuyó a la degradación térmica de la nanocelulosa, mostrando una pérdida de masa significativa de ~65 % y ~62 % para el hidrogel H6 que está compuesto por un 45 % de nanocelulosa de pseudotallo de plátano y H5 con un 55 % de nanocelulosa de pseudotallo de plátano respectivamente, lo que concordaba con otros trabajos reportados [182]. La tercera etapa de degradación por calentamiento se observó de 300 a 500 °C, lo que puede suponerse que es la descomposición oxidativa de la sustancia de carbono, comenzando el proceso de carbonización indicado por DTG a la mayor temperatura de degradación a ~345 °C. Como era de esperar, los hidrogeles no mostraron diferencias significativas en la pérdida de masa, ya que sólo se modificó la concentración de nanocelulosa. Las Figuras, muestran los termogramas de todas las muestras de hidrogel y los componentes utilizados para su síntesis. En general, los hidrogeles son estables hasta aproximadamente 200 °C; esta propiedad confirma que estos materiales tienen la estabilidad térmica requerida para su uso como apósito de heridas o, en su caso, para la esterilización por vapor [183, 184].

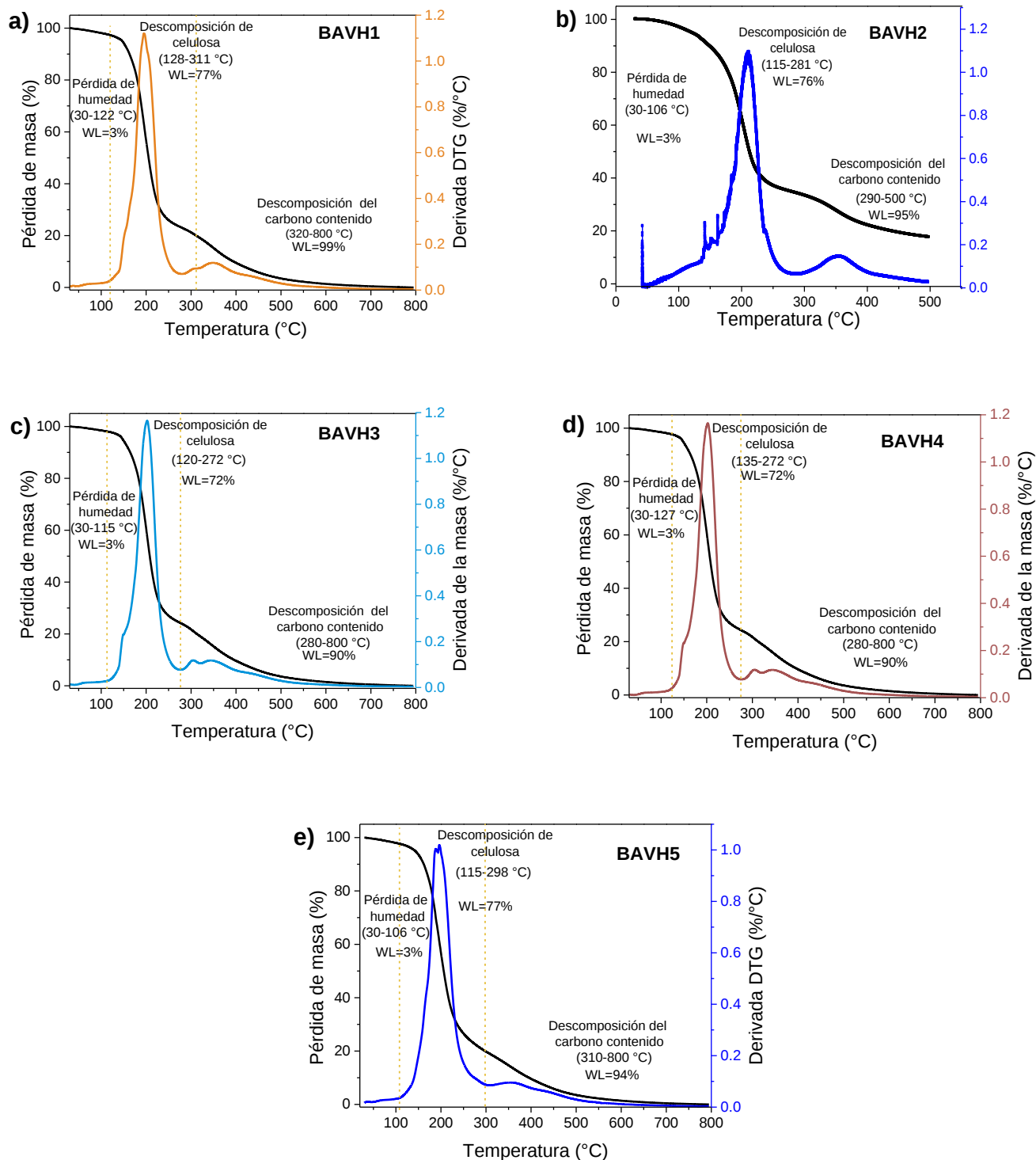


Figura 5.57 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de BAV.

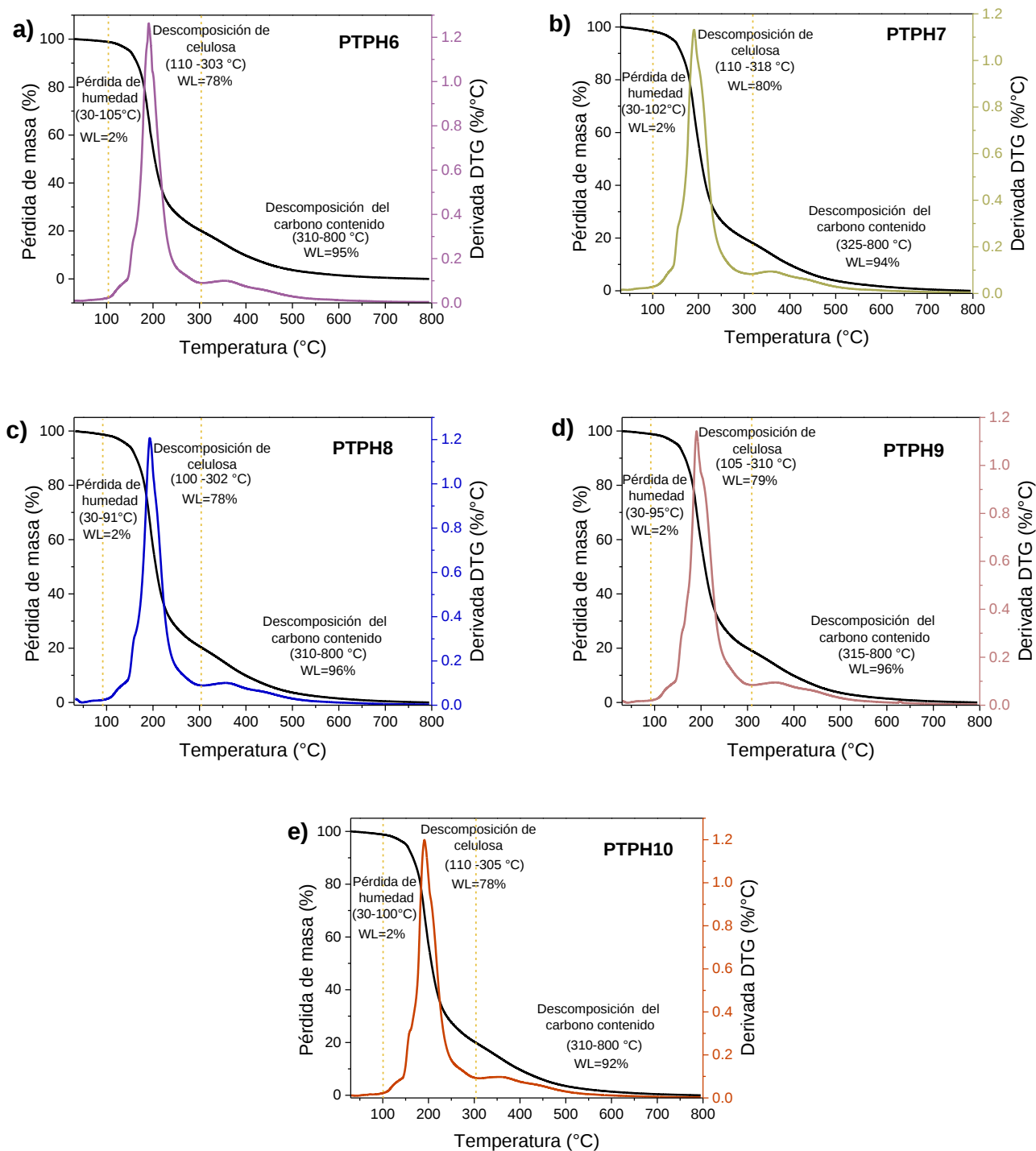


Figura 5.58 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de PTP.

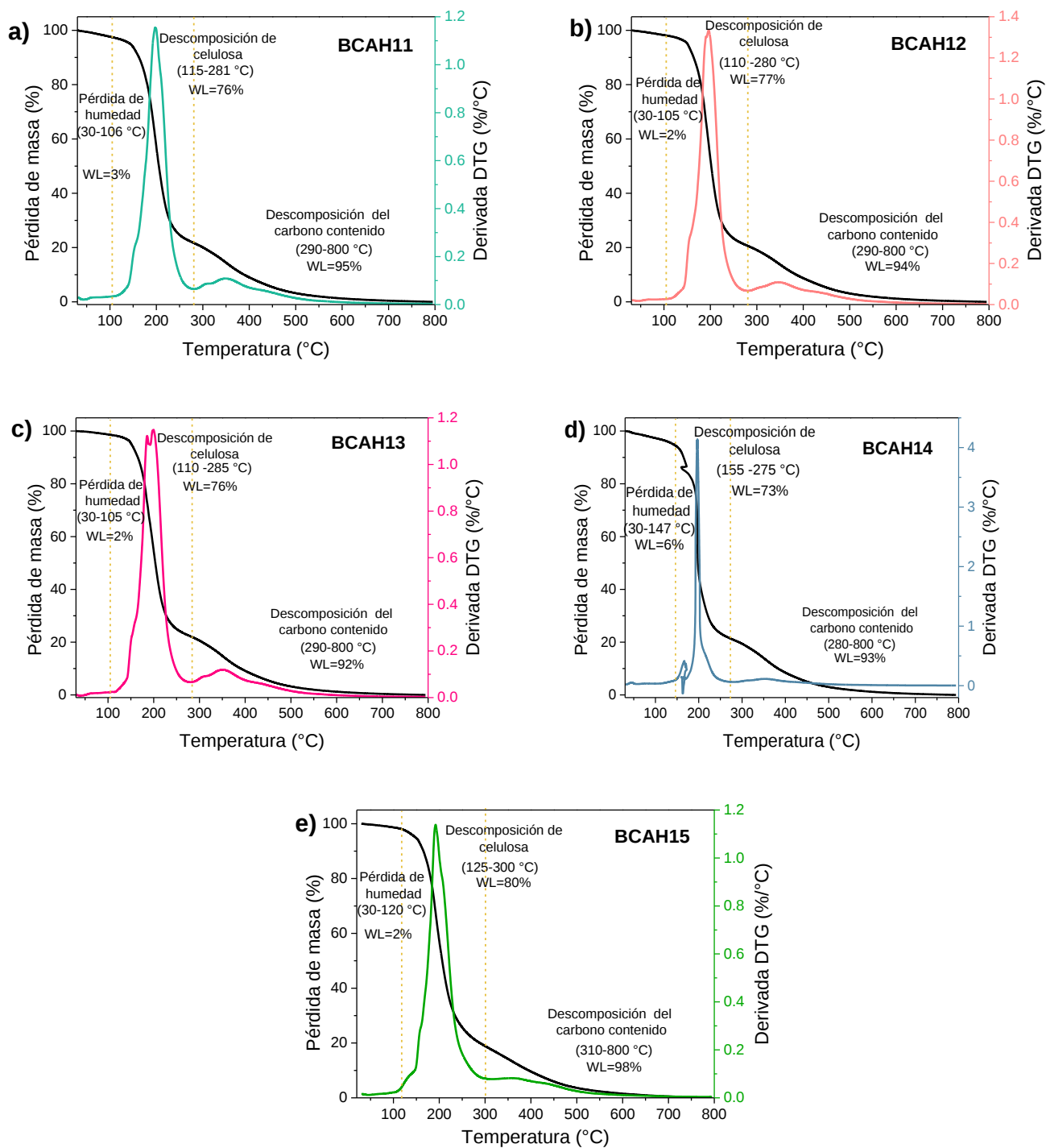


Figura 5.59 Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría derivada (DTG) de hidrogeles de BCA.

5.4.6 Ensayo de propiedades mecánicas

Estas propiedades se evalúan mediante ensayos de tensión, el cual permite obtener las características del comportamiento de la fragilidad, a través de esfuerzo contra deformación, esto sucede cuando se sujetan las mordazas a las probetas que serán analizadas y se aplica una fuerza de tensión para ser evaluadas como se muestra en la Figura. 5.60.



Figura 5.60 Ensayos de tensión de hidrogeles de BAV

La Figura 15 a-b muestra los datos del comportamiento mecánico bajo tensión de las muestras de hidrogel etiquetadas como H1 a H10. La Figura 5.61 ab, para los hidrogeles CNC-BAV (H1, H2, H3, H4 y H5) muestra una mayor deformación a tracción a la rotura, en comparación con los hidrogeles CNC-PTP (H6, H7, H8, H9 y H10) (Figura 5.61 cd), obteniéndose la mayor deformación a tracción a la rotura en H3 de 1477.79 % al aplicar 341.3 KPa; sin embargo, los hidrogeles CNC-PTP (H6, H7, H8 y H9) presentan una mayor tensión de tracción a la carga máxima, siendo H6 el que soporta la mayor tensión de 707.67 kPa; por tanto, CNC-BAV muestra un mayor porcentaje de alargamiento, pero una menor resistencia a la tracción. Por el contrario, la mayor resistencia a la tracción observada en los hidrogeles se encuentra en CNC-PTP, lo que se atribuye a que presentan un mayor porcentaje de cristalinidad en comparación con CNC-BAV (ver también Tabla 5.18). Las características de los cristales de nanocelulosa los convierten en un candidato para el refuerzo en la síntesis de hidrogeles, ya que mejoran la resistencia mecánica. Los CNC pueden mezclarse físicamente en la matriz polimérica del hidrogel en pequeñas concentraciones que oscilan entre el 0.1 y el 5% peso del peso total del hidrogel. Cuando se utilizan por acción química, se obtienen nanocompuestos de alto rendimiento; los CNC reticulados covalentemente presentan propiedades versátiles, estabilidad y potencial para aplicaciones médicas. Sin embargo, se ha informado de que la reticulación química produce hidrogeles más resistentes,

pero con menor hinchamiento y absorción de agua. Los hidrogeles se compararon con un apósito hidrocoloide comercial Duoderm™ Extra Thin Spots, que es un apósito protector sencillo de 0.52 mm de grosor para el tratamiento de abrasiones leves y heridas superficiales secas o ligeramente exudativas. Tiene una película interior de tres hidrocoloides (gelatina, pectina y carboximetilcelulosa sódica). La película exterior está compuesta por espuma de poliuretano que le confiere mayores propiedades mecánicas y se obtiene sintéticamente. Sin embargo, los hidrogeles de celulosa, quitosano y ácido cítrico, sintetizados con polímeros naturales, son competitivos porque se puede obtener un mayor porcentaje de elongación en comparación con los comerciales.

Tabla 5.18 Datos obtenidos de los ensayos de las propiedades mecánicas de los hidrogeles de CNC-BAV, PTP y BCA.

Hidrogel	Carga máxima (N)	Extensión con carga máxima (mm)	Extensión en la rotura (mm)	Esfuerzo de tracción en carga máxima (kPa)	Deformación por tracción en carga máxima (mm)	Deformación por tracción en la rotura (mm/mm)
BAVH1	8.08	79.45	83.45	537.15	5.19	5.45.
BAVH2	7.33	114.75	168.25	484.74	7.50	11.00
BAVH3	4.82	117.35	226.1	341.30	7.67	14.78
BAVH4	5.86	94.20	108.03	413.87	6.16	7.06
BAVH5	6.32	87.15	178.91	552.83	5.70	11.69
PTPH6	5.55	39.87	42.63	615.06	2.61	2.79
PTPH7	7.10	40.13	43.98	707.67	2.62	2.88
PTPH8	5.36	35.20	43.33	609.40	2.30	2.83
PTPH9	6.25	38.30	41.93	644.17	2.50	2.74
PTPH10	3.28	28.22	37.2	325.51	1.84	2.43
BCAH11	7.22	22.25	26.57	748.74	1.45	1.73
BCAH12	7.03	22.42	24.83	680.69	1.47	1.62
BCAH13	8.27	9.98	13.45	936.50	0.65	8.79
BCAH14	12.52	15.07	17.75	1195.0	0.98	1.16
BCAH15	3.55	50.30	52.93	339.58	3.29	3.45
COMMERCIAL (CO)	5.52	179.82	189.83	852.97	11.75	12.38

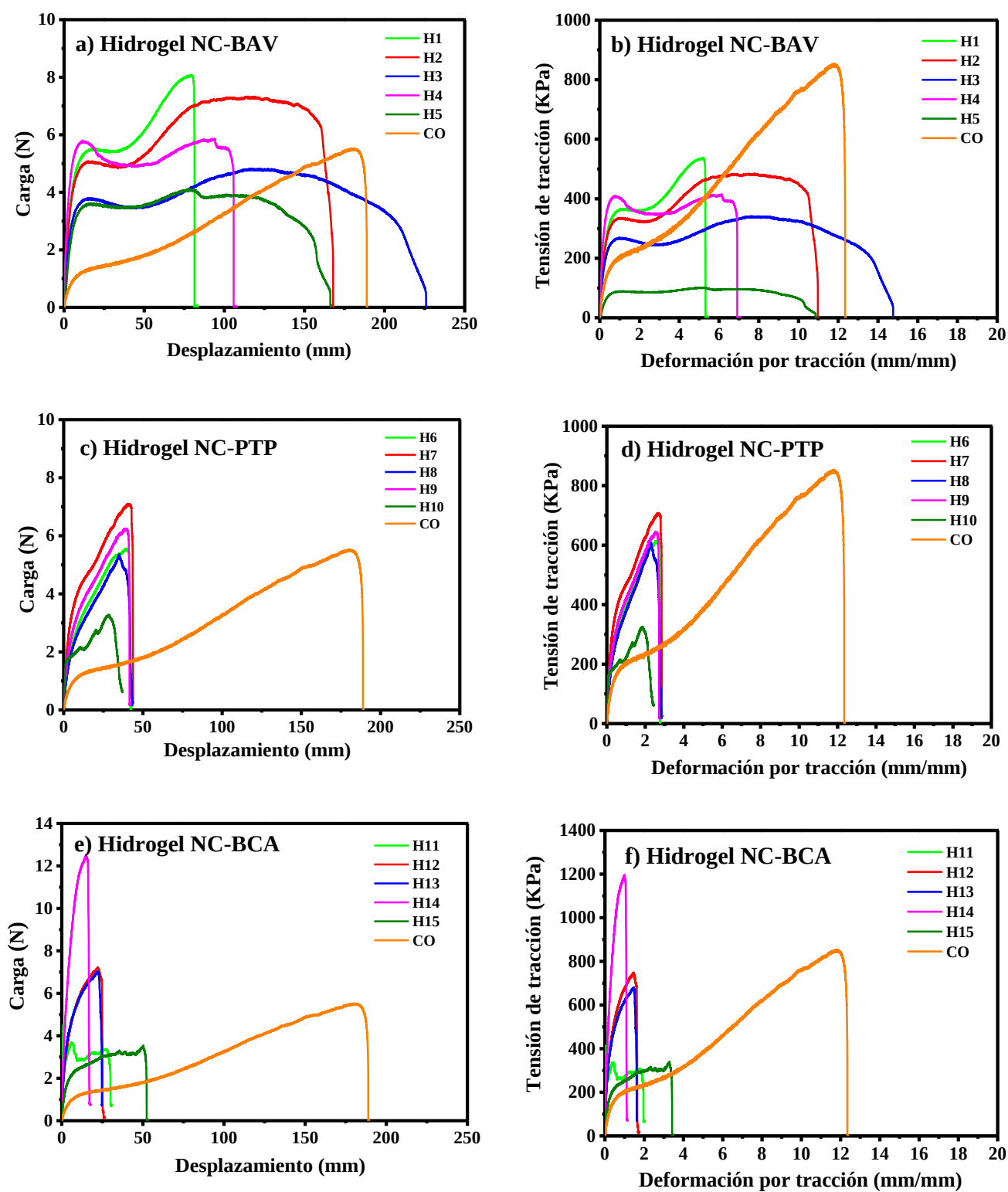


Figura 5.61 Curvas de carga-desplazamiento y tensión-deformación de hidrogeles obtenidos de a-b) CNC-BAV, c-d) CNC-PTP y e-f) CNC-BCA.

5.4.6 Análisis microbiológicos

En este estudio se evalúa el efecto antibacteriano de hidrogeles de nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico funcionalizados con nanopartículas de plata (NPsAg) sobre *Staphylococcus aureus*, utilizando el método de difusión de Kirby-Bauer en agar Mueller-Hinton. (Figura 5.62)

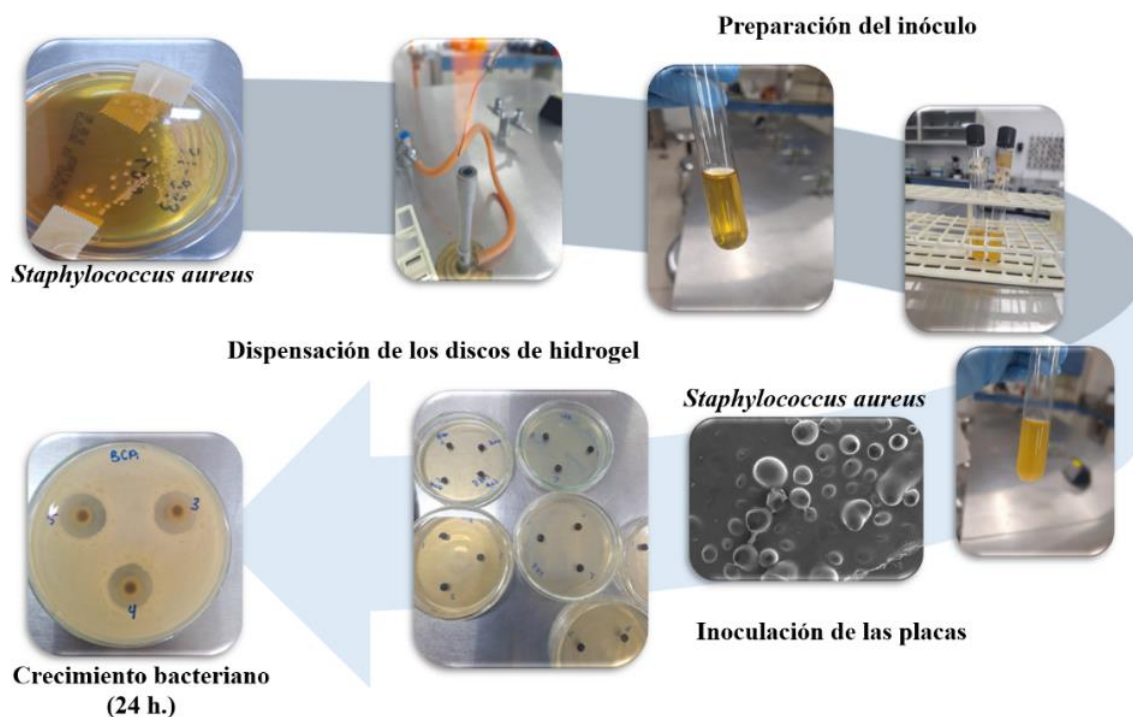


Figura 5.62 Proceso de siembra de *Staphylococcus aureus* en hidrogeles funcionalizados con NPsAg.

Las NPsAg son conocidas por su amplio espectro de acción antimicrobiana, actuando mediante mecanismos como la alteración de la membrana celular, la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y la interferencia con procesos intracelulares esenciales [185]. Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) revelaron alteraciones morfológicas significativas en las células bacterianas tratadas, incluyendo colapso estructural, deformaciones superficiales y posible lisis celular. Estos hallazgos indican una actividad bactericida eficaz asociada al uso de hidrogeles compuestos por nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico funcionalizados con NPsAg, evidenciada por el daño en la pared y membrana celular observado en las imágenes (Figura 5.63).

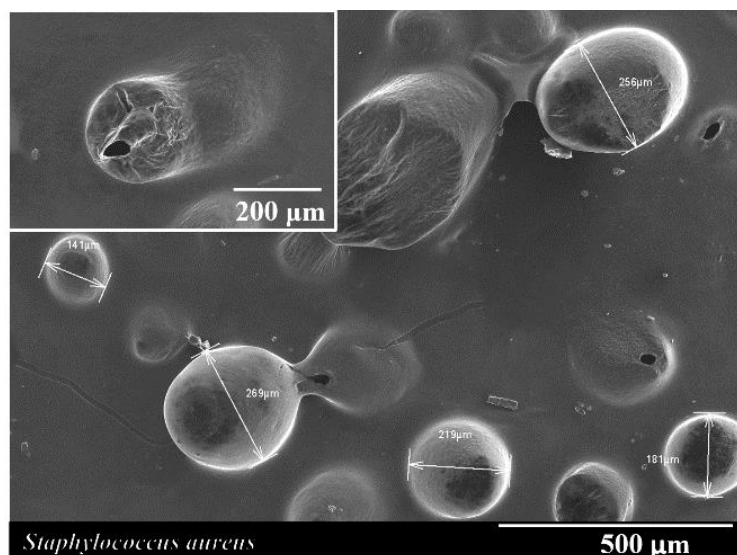


Figura 5.63 Micrografías MEB de *Staphylococcus aureus* después del contacto con los hidrogeles funcionalizados.

Además, como parte de la búsqueda de alternativas terapéuticas para el control de patógenos en heridas cutáneas, también se analizaron los halos de inhibición de los hidrogeles para evaluar su eficacia. Los resultados mostraron halos de inhibición con diámetros que oscilaron entre 1.8 y 2.25 cm tras 24 horas de incubación, lo que indica una actividad antimicrobiana significativa contra *S. aureus* como se muestra en la Figura 5.64. La inhibición del crecimiento bacteriano en la zona circundante al hidrogel sugiere un efecto directo de las nanopartículas de plata sobre la viabilidad microbiana. Esta variabilidad en el tamaño del halo puede atribuirse a factores como la viscosidad, capacidad de liberación y concentración de nanopartículas en cada formulación de hidrogel [185]. Formulaciones con mayor homogeneidad y carga de NPsAg podrían facilitar una difusión más eficiente del agente antimicrobiano, generando halos de mayor diámetro. Estos resultados respaldan el uso potencial de estos materiales como sistemas antimicrobianos tópicos para aplicaciones biomédicas, especialmente en el tratamiento de heridas infectadas con bacterias grampositivas como *S. aureus*. Futuros estudios deberán enfocarse en ensayos in vivo, análisis de citotoxicidad y optimización de la formulación para asegurar su viabilidad clínica.

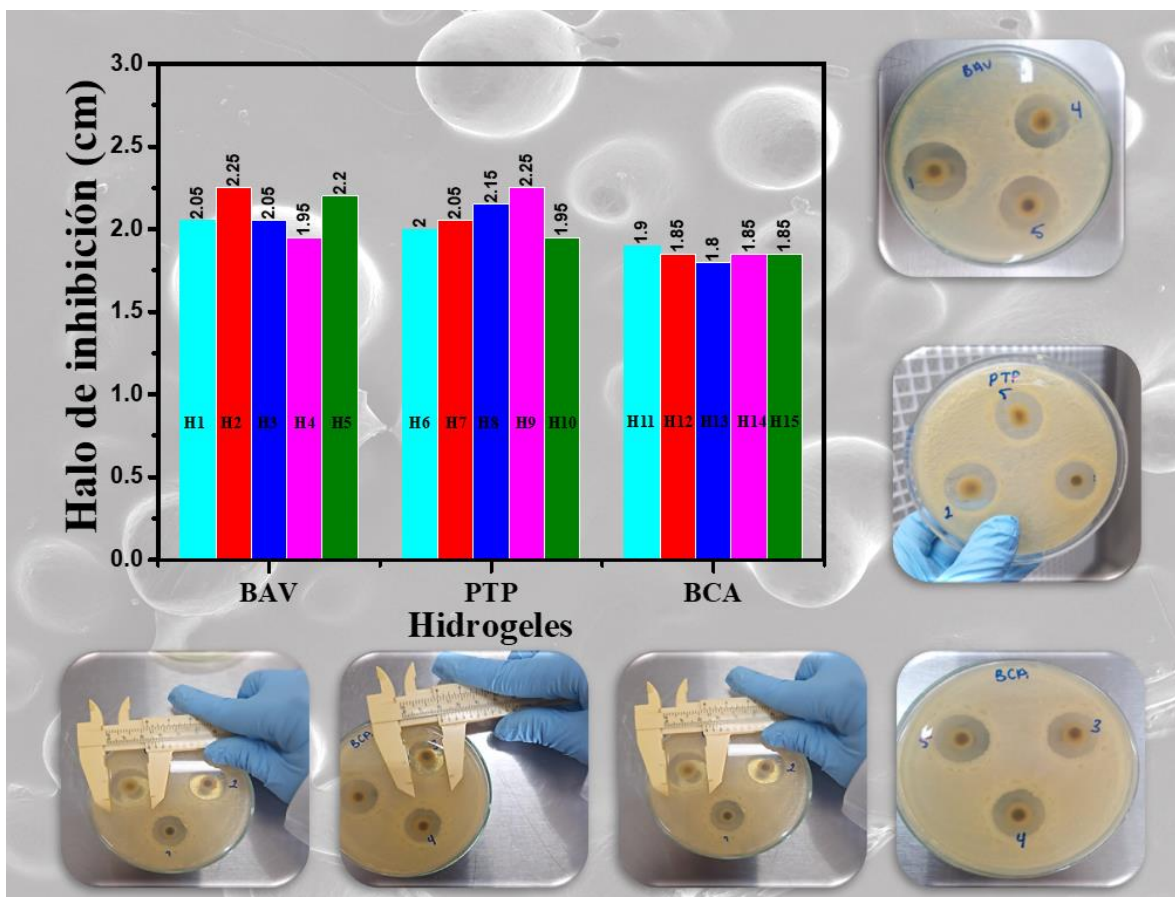


Figura 5.64 Análisis microbiológico de *Staphylococcus aureus*

Conclusiones y recomendaciones.

Los residuos agroindustriales representan una fuente potencial para el aislamiento de nanocelulosa; el bagazo de *Aloe Vera*, pseudotallo de plátano y bagazo de caña de azúcar son una materia prima sostenible como biomasa lignocelulósica. Mediante tratamientos químicos de hidrólisis alcalina de NaOH, se logró remover eficientemente los componentes no deseados de lignina y hemicelulosa, permitiendo el aislamiento de celulosa, y posteriormente, mediante hidrólisis ácida de H₂SO₄ su posterior conversión a nanocelulosa. Los rendimientos de celulosa y nanocelulosa obtenida variaron según el tipo de residuo; PTP presentó el mayor porcentaje de rendimiento de celulosa y nanocelulosa obtenida con $64.31 \pm 0.16 \%$ y CNCPTP de $59.21 \pm 2.50 \%$, seguido de BAV $50.05 \pm 0.15 \%$ y CNCBAV $49.90 \pm 5.86 \%$, por último BCA $41.75 \pm 0.08 \%$ y CNCBCA $45.70 \pm 1.94 \%$, esto es debido a que el pseudotallo de plátano presenta mayor contenido de celulosa, así mismo los tratamientos de blanqueamiento y aislamiento demostraron ser efectivos en la eliminación de impurezas sin comprometer significativamente la integridad de las fibras, esto fue demostrado mediante la caracterización morfológica y estructural de los resultados obtenidos que evidenciaron el aislamiento de celulosa y nanocelulosa con características similares a los ya reportados en la literatura. En los espectros de FTIR de las diferentes biomásas de los residuos agroindustriales PTP, BAV y BCA, indican los grupos funcionales presentes, los cuales confirman la presencia de componentes de polisacáridos, celulosa, lignina y hemicelulosa sin tratamiento; después de los tratamientos alcalinos y ácidos, se comprueba claramente la eliminación de las impurezas e incremento de las señales de la celulosa. La presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares en las muestras mejora la fuerza de los enlaces entre las fibras de celulosa, favoreciendo las propiedades mecánicas, mientras que los enlaces de hidrógeno intramoleculares refuerzan la cohesión de las moléculas de celulosa, facilitando la penetración de reactivos químicos. Esta técnica, confirmó la remoción efectiva de lignina y hemicelulosa, con la desaparición de señales asociadas a estos compuestos y la conservación de los enlaces característicos de la celulosa, por ejemplo, 1108 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} y 895 cm^{-1} . Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), se observó la reducción del tamaño de partícula de la celulosa a nanocelulosa, con estructuras aglomeradas y diámetros promedio

en un intervalo de 20 a 50 nm en dependencia de la biomasa (BAV, PTP y BCA), este tamaño de la nanocelulosa obtenida se complementó con la técnica de Dispersión dinámica de luz (DLS), que permitió medir el tamaño hidrodinámico de la nanocelulosa obtenida que se encuentra entre 30 y 60 nm, en dependencia de la biomasa, condiciones de temperatura, tiempos de reacción y % de la hidrólisis ácida utilizada; con pseudotallo de plátano se obtuvieron tamaños menores tamaños de las partículas de nanocelulosa y una distribución más homogénea ($IDP < 0.3$), mientras que en la nanocelulosa obtenida de BAV y BCA se observó variabilidad en sus tamaños, la cual puede estar asociada a la aglomeración de la nanocelulosa durante su análisis o a los diferentes parámetros utilizados. En conjunto estas técnicas son complementarias y corroboran la información en la obtención de nanocelulosa en las tres biomásas analizadas BAV, PTP y BCA. A partir de la caracterización estructural mediante difracción de rayos X se detectaron diferencias significativas de los valores del índice de cristalinidad; en PTP se obtuvo un IC de 71.7%, BCA 60.3% y BAV 58.8%. además, se comprobó la presencia de los diferentes polimorfos de la celulosa I alfa, I beta y II. Los porcentajes de cristalinidad, confirman la presencia de fibras de nanocelulosa y nanocelulosa cristalina. Este parámetro es importante, ya que influye directamente en las propiedades mecánicas y térmicas. Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación demuestran que PTP es la biomasa más prometedora en términos de rendimiento, cristalinidad y calidad estructural, en comparación con la nanocelulosa obtenida de BAV y BCA. Sin embargo, estos residuos también presentan un aprovechamiento viable y competitivo en la extracción de nanocelulosa. Este estudio aporta una investigación clara de los resultados obtenidos y el potencial de estos residuos agroindustriales en el desarrollo de nuevos materiales.

La síntesis de las nanopartículas de plata NPsAg mediante un método verde utilizando hojas de *Annona muricata* para la obtención de un extracto acuoso, demostró ser una alternativa ecológica, viable y eficiente en comparación con métodos químicos convencionales. Este método evitó el uso de agentes reductores tóxicos usando agentes bioactivos presentes en el extracto. Los resultados obtenidos de la síntesis de las nanopartículas de plata confirman la presencia de grupos funcionales presentes en el extracto acuoso de *Annona muricata*

responsables de la síntesis y reducción de los iones de plata, que corresponden principalmente a los fenoles, grupos amino, alcanos, alquenos y flavonoides, presente en las proteínas, carbohidratos compuestos fenólicos y acetogeninas, los cuales se identificaron en los espectros de FTIR, donde se evidenció la interacción de los grupos funcionales presentes en el extracto, con las nanopartículas, las cuales favorecen la estabilidad y funcionalidad de las nanopartículas de plata. El análisis estructural mediante DRX confirma la presencia de nanopartículas de plata, los difractogramas obtenidos mostraron señales bien definidas característicos del sistema cúbico centrado en las caras de la plata metálica coincidiendo con los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222) en el ángulo 2θ de 38.16° , 44.30° , 64.48° , 77.82° y 81.75° , además se observa la interacción con el extracto, ya que se presentan algunas señales que corresponden a los compuestos orgánicos encargados de recubrir y estabilizar las nanopartículas; como es el caso del ácido ascórbico. Las caracterizaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión (TEM) permiten corroborar la síntesis de las nanopartículas de plata mediante el extracto acuoso de hojas de *Annona muricata*, y confirmar la presencia de NPsAg obtenidas. Las cuales presentaron diámetros entre 10 y 50 nm, una morfología esférica y una distribución de tamaño relativamente homogénea. Además, la presencia de una señal de absorción en el intervalo de 420-450 nm en el espectro de espectroscopía de ultra violeta visible confirmó la formación de las NPsAg por resonancia de plasmones superficiales. Desde el punto de vista funcional las NPsAg mostraron una actividad antimicrobiana significativa, particularmente frente a cepas gram positivas de *Staphylococcus aureus*, estos resultados confirman la posibilidad de ser integrados en nuevos materiales para aplicaciones biomédicas.

Por otra parte, se realizó un análisis comparativo de hidrogeles formulados con nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico y se evaluó el efecto de la incorporación de nanopartículas de plata sintetizadas mediante un método verde. Los hidrogeles sin funcionalizar presentan un % de fracción gel de 75.00 ± 5.93 a 85.94 ± 1.86 , después de la incorporación de las NPsAg en la matriz polimérica se observó un aumento significativo del porcentaje de fracción gel de 82.12 ± 1.96 a 85.53 ± 1.14 , el cual no compromete la integridad estructural en la red tridimensional, esto se puede observar en el porcentaje obtenido de la fracción gel de todos los hidrogeles

funcionalizados de BAV, PTP y BCA, con valores superiores al 80% en la mayoría de las formulaciones, lo cual indica que la red reticulada permanece inalterada y estable aún en presencia con NPsAg. Los hidrogeles que presentaron mayor % de fracción gel al funcionalizarse indican que el comportamiento de las NPsAg podría estar participando en interacciones secundarias con los polímeros funcionales, grupos amino del quitosano o grupos hidroxilo de la nanocelulosa, generando un efecto de estabilización o reforzamiento de la red polimérica. En PTP estos valores se mantuvieron elevados y estables con y sin nanopartículas, lo cual indica que los hidrogeles poseen una red de entrecruzamiento químico y que las nanopartículas no alteran significativamente este parámetro, esta estabilidad estructural confirma la compatibilidad de las NPsAg con el hidrogel.

A nivel morfológico se observó un aumento en el tamaño de poro de los hidrogeles al incorporar las AgNPs, mientras que la porosidad se mantuvo dentro de los intervalos similares. Esta relación indica que el incremento en el tamaño de poro se debe a una redistribución estructural interna, y no a una pérdida de material o desorganización en la red, las nanopartículas de plata podrían estar actuando como espaciadores físicos, promoviendo una arquitectura porosa más abierta sin comprometer la reticulación entre la nanocelulosa, quitosano y ácido cítrico. El análisis microbiológico realizado demuestra que los hidrogeles de nanopartículas de plata poseen una notable actividad antimicrobiana, evidenciada por los halos de inhibición obtenidos, estos resultados abren la puerta a nuevas aplicaciones en el campo de la medicina y la biotecnología, aunque también subrayan la necesidad de un estudio más exhaustivo sobre su seguridad y eficacia. Se observó el mecanismo de acción reportado para las AgNPs, que incluyen alteración de la integridad de la membrana y muerte celular por estrés oxidativo; el colapso estructural y la lisis parcial indican una acción bactericida efectiva, la dispersión bacteriana sugiere posible inhibición de la división celular o formación de biofilm. Estos resultados respaldan el uso de hidrogeles con NPsAg como agentes antimicrobianos alternativos o complementarios, especialmente frente a cepas resistentes como *S. aureus*.

Referencias.

- [1] I. L. Ross, S. Shah, B. Hankamer, and N. J. T. i. P. S. Amiralian, "Microalgal nanocellulose—opportunities for a circular bioeconomy," vol. 26, no. 9, pp. 924-939, 2021.
- [2] Y. Gupta *et al.*, "Characterization of nanocellulose production by strains of Komagataeibacter sp. isolated from organic waste and Kombucha," *Carbohydrate Polymers*, vol. 266, p. 118176, 2021/08/15/ 2021.
- [3] P. R. Sreeraj, S. K. Mishra, and P. K. Singh, "CHAPTER 6 - Characteristic features and functions of nanocellulose for its feasible application in textile industry," in *Nanocellulose Materials*, R. Oraon, D. Rawtani, P. Singh, and D. C. M. Hussain, Eds.: Elsevier, 2022, pp. 105-122.
- [4] A. B. Perumal, R. B. Nambiar, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "Nanocellulose: Recent trends and applications in the food industry," *Food Hydrocolloids*, vol. 127, p. 107484, 2022/06/01/ 2022.
- [5] T. V. Patil, D. K. Patel, S. D. Dutta, K. Ganguly, T. S. Santra, and K.-T. Lim, "Nanocellulose, a versatile platform: From the delivery of active molecules to tissue engineering applications," *Bioactive Materials*, vol. 9, pp. 566-589, 2022/03/01/ 2022.
- [6] A. Meftahi *et al.*, "Nanocelluloses as skin biocompatible materials for skincare, cosmetics, and healthcare: Formulations, regulations, and emerging applications," *Carbohydrate Polymers*, vol. 278, p. 118956, 2022/02/15/ 2022.
- [7] M. Jakob *et al.*, "The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 125, p. 100916, 2022/04/01/ 2022.
- [8] M. A. Qureshi, N. Nishat, S. Jadoun, and M. Z. Ansari, "Polysaccharide based superabsorbent hydrogels and their methods of synthesis: A review," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 1, p. 100014, 2020/12/25/ 2020.
- [9] S. Ariaeenejad, E. Motamedi, and G. H. Salekdeh, "Highly efficient removal of dyes from wastewater using nanocellulose from quinoa husk as a carrier for immobilization of laccase," *Bioresource Technology*, vol. 349, p. 126833, 2022/04/01/ 2022.
- [10] S. Das, B. Ghosh, and K. Sarkar, "Nanocellulose as sustainable biomaterials for drug delivery," *Sensors International*, vol. 3, p. 100135, 2022/01/01/ 2022.
- [11] g. Secretaría de Agricultura and P. y. A. S. Desarrollo Rural, "Plan de manejo de residuos generados en actividades agrícolas, primera etapa; diagnostico nacional,," vol. primera etapa: diagnóstico nacional, p. 145, 2015.

- [12] D. K. Patel, K. Ganguly, J. Hexiu, S. D. Dutta, T. V. Patil, and K.-T. Lim, "Functionalized chitosan/spherical nanocellulose-based hydrogel with superior antibacterial efficiency for wound healing," *Carbohydrate Polymers*, vol. 284, p. 119202, 2022/05/15/ 2022.
- [13] H. Du, W. Liu, M. Zhang, C. Si, X. Zhang, and B. Li, "Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications," *Carbohydrate Polymers*, vol. 209, pp. 130-144, 2019/04/01/ 2019.
- [14] S. Anees Ahmad *et al.*, "Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review," *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 3, pp. 756-769, 2020/01/01/ 2020.
- [15] G. Chavez-Esquivel, H. Cervantes-Cuevas, L. F. Ybieta-Olvera, M. T. Castañeda Briones, D. Acosta, and J. Cabello, "Antimicrobial activity of graphite oxide doped with silver against *Bacillus subtilis*, *Candida albicans*, *Escherichia coli*, and *Staphylococcus aureus* by agar well diffusion test: Synthesis and characterization," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 123, p. 111934, 2021/04/01/ 2021.
- [16] S. A. Shah *et al.*, "Biopolymer-based biomaterials for accelerated diabetic wound healing: A critical review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 139, pp. 975-993, 2019/10/15/ 2019.
- [17] W. Wang, Z. Yu, F. K. Alsammarraie, F. Kong, M. Lin, and A. Mustapha, "Properties and antimicrobial activity of polyvinyl alcohol-modified bacterial nanocellulose packaging films incorporated with silver nanoparticles," *Food Hydrocolloids*, vol. 100, p. 105411, 2020/03/01/ 2020.
- [18] R. Laurano, M. Boffito, G. Ciardelli, and V. Chiono, "Wound dressing products: A translational investigation from the bench to the market," *Engineered Regeneration*, vol. 3, no. 2, pp. 182-200, 2022/06/01/ 2022.
- [19] K.-Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, and A. Bismarck, "On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites," *Composites Science and Technology*, vol. 105, pp. 15-27, 2014/12/10/ 2014.
- [20] K.-Y. Lee, J. J. Blaker, J. Y. Y. Heng, R. Murakami, and A. Bismarck, "pH-triggered phase inversion and separation of hydrophobised bacterial cellulose stabilised Pickering emulsions," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 85, pp. 208-213, 2014/12/01/ 2014.
- [21] A. Tshikovhi, S. B. Mishra, and A. K. Mishra, "Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 152, pp. 616-632, 2020/06/01/ 2020.
- [22] C. Somerville, "Cellulose Synthesis in Higher Plants," *Annual review of cell and developmental biology*, vol. 22, pp. 53-78, 02/01 2006.
- [23] R. Abolore, S. Jaiswal, and A. Jaiswal, "Green and Sustainable Pretreatment Methods for Cellulose Extraction from Lignocellulosic Biomass and its Applications: A Review," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 7, p. 100396, 11/01 2023.

- [24] A. F. Lehrhofer, T. Goto, T. Kawada, T. Rosenau, and H. Hettegger, "The in vitro synthesis of cellulose – A mini-review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 285, p. 119222, 2022/06/01/ 2022.
- [25] R. C. R. Nunes, "13 - Rubber nanocomposites with nanocellulose," in *Progress in Rubber Nanocomposites*, S. Thomas and H. J. Maria, Eds.: Woodhead Publishing, 2017, pp. 463-494.
- [26] L. Y. Ng, T. J. Wong, C. Y. Ng, and C. K. M. Amelia, "A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 9, p. 103339, 2021/09/01/ 2021.
- [27] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, "Nanocellulose: Extraction and application," *Carbon Resources Conversion*, vol. 1, no. 1, pp. 32-43, 2018/04/01/ 2018.
- [28] J. X. Sun, X. F. Sun, H. Zhao, and R. C. Sun, "Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 84, no. 2, pp. 331-339, 2004/05/01/ 2004.
- [29] T. Khonngam and A. Salakkam, "Bioconversion of sugarcane bagasse and dry spent yeast to ethanol through a sequential process consisting of solid-state fermentation, hydrolysis, and submerged fermentation," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 150, p. 107284, 2019/10/15/ 2019.
- [30] É. F. R. Tada, L. M. Grajales, Y. P. Lemos, and J. C. Thoméo, "Mixture and motion of sugar cane bagasse in a rotating drum," *Powder Technology*, vol. 317, pp. 301-309, 2017/07/15/ 2017.
- [31] A. de Araujo Guilherme, P. V. F. Dantas, C. E. d. A. Padilha, E. S. dos Santos, and G. R. de Macedo, "Ethanol production from sugarcane bagasse: Use of different fermentation strategies to enhance an environmental-friendly process," *Journal of Environmental Management*, vol. 234, pp. 44-51, 2019/03/15/ 2019.
- [32] A. Mautner, "Nanocellulose Water Treatment Membranes and Filters: A Review," *Polymer International*, vol. 69, 02/13 2020.
- [33] J. Ø. Torstensen, R. M. L. Helberg, L. Deng, Ø. W. Gregersen, and K. Syverud, "PVA/nanocellulose nanocomposite membranes for CO₂ separation from flue gas," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 81, pp. 93-102, 2019/02/01/ 2019.
- [34] L. Golbaghi, M. Khamforoush, and T. Hatami, "Carboxymethyl cellulose production from sugarcane bagasse with steam explosion pulping: Experimental, modeling, and optimization," *Carbohydrate Polymers*, vol. 174, pp. 780-788, 2017/10/15/ 2017.
- [35] T. Abitbol *et al.*, "Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 39, pp. 76-88, 2016/06/01/ 2016.
- [36] M. C. G. Pellá, M. K. Lima-Tenório, E. T. Tenório-Neto, M. R. Guilherme, E. C. Muniz, and A. F. Rubira, "Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications," *Carbohydrate Polymers*, vol. 196, pp. 233-245, 2018/09/15/ 2018.

- [37] C. Rahmawati, M. Faisal, Roslidar, Fitriani, J. Ahmad, and I. Muliana, "Extraction and characterization of nanocellulose from bemban fibre for cement-based composite," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 22, p. e04100, 2025/07/01/ 2025.
- [38] M. I. Hossain, M. M. Rahman, B. C. Ghos, M. A. Gafur, M. A. Alam, and M. A. Rabbi, "Preparation and characterization of crystalline nanocellulose from keya (*Pandanus tectorius*) L. fiber as potential reinforcement in sustainable bionanocomposite: A waste to wealth scheme," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 8, p. 100600, 2024/12/01/ 2024.
- [39] E. Gashawtena, A. Kidane, and B. Sirahbizu, "The effect of nanocellulose and silica filler on the mechanical properties of natural fiber polymer matrix composites," *Results in Engineering*, vol. 24, p. 102898, 2024/12/01/ 2024.
- [40] L. Liu, X. Zhang, L. Chen, and F. F. Hong, "Comparing two absorbable hemostatic composites produced from plant nanocellulose and bacterial nanocellulose," *Industrial Crops and Products*, vol. 223, p. 120249, 2025/01/01/ 2025.
- [41] A. Machfidho *et al.*, "Characteristics of bacterial nanocellulose composite and its application as self-cooling material," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 6, p. 100371, 2023/12/01/ 2023.
- [42] J. A. Rossignolo, M. V. Borrachero, L. Soriano, and J. Payá, "Influence of microwave oven calcination on the pozzolanicity of sugar cane bagasse ashes (SCBA) from the cogeneration industry," *Construction and Building Materials*, vol. 187, pp. 892-902, 2018/10/30/ 2018.
- [43] N. Khiewswai, T. Rattanawongwiboon, and S. Ummartyotin, "Cellulose fiber derived from sugarcane bagasse and polyethylene glycol/acrylic acid/ branched polyethylenimine-based hydrogel composite prepared by gamma irradiation: A platform for mercury (II) ions adsorption," *Environmental Advances*, vol. 17, p. 100561, 2024/10/01/ 2024.
- [44] S. Niju and M. Swathika, "Delignification of sugarcane bagasse using pretreatment strategies for bioethanol production," *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 20, p. 101263, 2019/07/01/ 2019.
- [45] D. I. L. Gil-López *et al.*, "Data supporting the production of dietary fibers from sugarcane bagasse and sugarcane tops using microwave - assisted alkaline treatments," *Data in Brief*, vol. 24, p. 104026, 2019/06/01/ 2019.
- [46] R. Lunsin, S. Duanyai, R. Pilajun, S. Duanyai, and P. Sombatsri, "Effect of urea- and molasses-treated sugarcane bagasse on nutrient composition and in vitro rumen fermentation in dairy cows," *Agriculture and Natural Resources*, vol. 52, no. 6, pp. 622-627, 2018/12/01/ 2018.
- [47] S. I. Othman, A. M. Alturki, G. M. Abu-Taweel, N. G. Altoom, A. A. Allam, and R. Abdelmonem, "Chitosan for biomedical applications, promising antidiabetic drug delivery system, and new diabetes mellitus treatment based on stem cell,"

International Journal of Biological Macromolecules, vol. 190, pp. 417-432, 2021/11/01/ 2021.

- [48] L. C. Alarcón and V. A. Marzocchi, "Evaluation for Paper Ability to Pseudo Stem of Banana Tree," *Procedia Materials Science*, vol. 8, pp. 814-823, 2015/01/01/ 2015.
- [49] A. Ahmad *et al.*, "Recent advancement and development of chitin and chitosan-based nanocomposite for drug delivery: Critical approach to clinical research," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 8935-8964, 2020/12/01/ 2020.
- [50] D. Chuan, T. Jin, R. Fan, L. Zhou, and G. Guo, "Chitosan for gene delivery: Methods for improvement and applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 268, pp. 25-38, 2019/06/01/ 2019.
- [51] A. Pandit, C. Deshpande, S. Patil, R. Jain, and P. Dandekar, "Mechanistic insights into controlled depolymerization of Chitosan using H-Mordenite," *Carbohydrate Polymers*, vol. 230, p. 115600, 2020/02/15/ 2020.
- [52] M. A. M. Rocha, M. A. Coimbra, and C. Nunes, "Applications of chitosan and their derivatives in beverages: a critical review," *Current Opinion in Food Science*, vol. 15, pp. 61-69, 2017/06/01/ 2017.
- [53] J. Dutta and Priyanka, "A facile approach for the determination of degree of deacetylation of chitosan using acid-base titration," *Heliyon*, vol. 8, no. 7, p. e09924, 2022/07/01/ 2022.
- [54] D. I. Sánchez-Machado, J. López-Cervantes, A. A. Escárcega-Galaz, O. N. Campas-Baypoli, D. M. Martínez-Ibarra, and S. Rascón-León, "Measurement of the degree of deacetylation in chitosan films by FTIR, ¹H NMR and UV spectrophotometry," *MethodsX*, vol. 12, p. 102583, 2024/06/01/ 2024.
- [55] K. V. Harish Prashanth and R. N. Tharanathan, "Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 18, no. 3, pp. 117-131, 2007/03/01/ 2007.
- [56] Wang, L. Meng, L. Li, J. Liu, J. Huiyu, and B. Zhao, "Chitosan Derivatives and Their Application in Biomedicine," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, p. 487, 01/12 2020.
- [57] J. Zhang *et al.*, "Chitosan Modification and Pharmaceutical/Biomedical Applications," *Marine drugs*, vol. 8, pp. 1962-87, 07/01 2010.
- [58] B. Qu and Y. Luo, "Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 152, pp. 437-448, 2020/06/01/ 2020.
- [59] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang, and A. Li, "A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment," *Water Research*, vol. 95, pp. 59-89, 2016/05/15/ 2016.
- [60] P. A. Zaitun Hasibuan *et al.*, "Antimicrobial and antihemolytic properties of a CNF/AgNP-chitosan film: A potential wound dressing material," *Heliyon*, vol. 7, no. 10, p. e08197, 2021/10/01/ 2021.

- [61] B. K. Gu, S. J. Park, M. S. Kim, C. M. Kang, J.-I. Kim, and C.-H. Kim, "Fabrication of sonicated chitosan nanofiber mat with enlarged porosity for use as hemostatic materials," *Carbohydrate Polymers*, vol. 97, no. 1, pp. 65-73, 2013/08/14/ 2013.
- [62] J. Li, Y. Wu, and L. Zhao, "Antibacterial activity and mechanism of chitosan with ultra high molecular weight," *Carbohydrate Polymers*, vol. 148, pp. 200-205, 2016/09/05/ 2016.
- [63] C. Duan *et al.*, "Chitosan as A Preservative for Fruits and Vegetables: A Review on Chemistry and Antimicrobial Properties," *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 4, no. 1, pp. 11-21, 2019/02/01/ 2019.
- [64] R. Bapat *et al.*, "An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 91, 05/01 2018.
- [65] M. B. Uddin Rabbi, S. Haque, and S. Bedoura, "Advancements in synthesis, immobilization, characterization, and multifaceted applications of silver nanoparticles: A comprehensive review," *Heliyon*, vol. 10, no. 24, p. e40931, 2024/12/30/ 2024.
- [66] M. Govindappa, B. Hemashekhar, M.-K. Arthikala, V. Ravishankar Rai, and Y. L. Ramachandra, "Characterization, antibacterial, antioxidant, antidiabetic, anti-inflammatory and antityrosinase activity of green synthesized silver nanoparticles using Calophyllum tomentosum leaves extract," *Results in Physics*, vol. 9, pp. 400-408, 2018/06/01/ 2018.
- [67] A. M. H. Al-Rajhi, S. S. Salem, A. A. Alharbi, and T. M. Abdelghany, "Ecofriendly synthesis of silver nanoparticles using Kei-apple (*Dovyalis caffra*) fruit and their efficacy against cancer cells and clinical pathogenic microorganisms," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, no. 7, p. 103927, 2022/07/01/ 2022.
- [68] V. S. Ramkumar *et al.*, "Biofabrication and characterization of silver nanoparticles using aqueous extract of seaweed *Enteromorpha compressa* and its biomedical properties," *Biotechnology Reports*, vol. 14, pp. 1-7, 2017/03/01/ 2017.
- [69] A. Santos, C. Troncoso, C. Lamilla, V. Llanquinao, M. Pavez, and L. Barrientos, "Nanopartículas Sintetizadas por Bacterias Antárticas y sus Posibles Mecanismos de Síntesis %J International Journal of Morphology," vol. 35, pp. 26-33, 2017.
- [70] A. J. Love, V. Makarov, I. Yaminsky, N. O. Kalinina, and M. E. Taliansky, "The use of tobacco mosaic virus and cowpea mosaic virus for the production of novel metal nanomaterials," *Virology*, vol. 449, pp. 133-139, 2014/01/20/ 2014.
- [71] A. Abbaszadegan *et al.*, "The Effect of Charge at the Surface of Silver Nanoparticles on Antimicrobial Activity against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria: A Preliminary Study," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, p. 8, 02/15 2015.
- [72] M. A. Radzig, V. A. Nadtochenko, O. A. Koksharova, J. Kiwi, V. A. Lipasova, and I. A. Khmel, "Antibacterial effects of silver nanoparticles on gram-negative bacteria: Influence on the growth and biofilms formation, mechanisms of action," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 102, pp. 300-306, 2013/02/01/ 2013.

- [73] M. K. Rai, S. D. Deshmukh, A. P. Ingle, and A. K. Gade, "Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria," (in eng), *J Appl Microbiol*, vol. 112, no. 5, pp. 841-52, May 2012.
- [74] B. Habash Marc, J. Park Amber, C. Vis Emily, J. Harris Robert, and M. Khursigara Cezar, "Synergy of Silver Nanoparticles and Aztreonam against *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 Biofilms," *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 58, no. 10, pp. 5818-5830, 2014.
- [75] B. R. Singh, B. N. Singh, A. Singh, W. Khan, A. H. Naqvi, and H. B. Singh, "Mycofabricated biosilver nanoparticles interrupt *Pseudomonas aeruginosa* quorum sensing systems," (in eng), *Sci Rep*, vol. 5, p. 13719, Sep 8 2015.
- [76] N. Durán, G. Nakazato, and A. B. Seabra, "Antimicrobial activity of biogenic silver nanoparticles, and silver chloride nanoparticles: an overview and comments," (in eng), *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 100, no. 15, pp. 6555-6570, Aug 2016.
- [77] Y.-H. Hsueh *et al.*, "The Antimicrobial Properties of Silver Nanoparticles in *Bacillus subtilis* Are Mediated by Released Ag⁺ Ions," *PloS one*, vol. 10, p. e0144306, 12/16 2015.
- [78] Y. Qing *et al.*, "Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies," (in eng), *Int J Nanomedicine*, vol. 13, pp. 3311-3327, 2018.
- [79] S. Belluco *et al.*, "Silver As Antibacterial toward *Listeria monocytogenes*," *Frontiers in Microbiology*, vol. 7, 03/07 2016.
- [80] L. Li *et al.*, "Silver nanoparticles induce protective autophagy via Ca(2+)/CaMKK β /AMPK/mTOR pathway in SH-SY5Y cells and rat brains," (in eng), *Nanotoxicology*, vol. 13, no. 3, pp. 369-391, Apr 2019.
- [81] N. Mammari, E. Lamouroux, A. Boudier, and R. Duval, "Current Knowledge on the Oxidative-Stress-Mediated Antimicrobial Properties of Metal-Based Nanoparticles," *Microorganisms*, vol. 10, p. 437, 02/14 2022.
- [82] C. I. Idumah, I. Chukwujike Nwuzor, and O. S, "Recent advances in polymer hydrogel nanoarchitectures and applications," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100143, 06/01 2021.
- [83] F. Sami El-banna, M. E. Mahfouz, S. Leporatti, M. El-Kemary, and N. A. N. Hanafy, "Chitosan as a Natural Copolymer with Unique Properties for the Development of Hydrogels," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 11. doi: 10.3390/app9112193
- [84] B. Lu *et al.*, "Pure PEDOT:PSS hydrogels," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 1043, 2019/03/05 2019.
- [85] D. Kundu and T. Banerjee, "Development of microcrystalline cellulose based hydrogels for the in vitro delivery of Cephalexin," *Heliyon*, vol. 6, p. e03027, 01/01 2020.
- [86] O. Lem *et al.*, "Far-red light-triggered cargo release from liposomes bound to a photosensitizer-cellulose nanofiber hydrogel," *Carbohydrate Polymers*, vol. 336, p. 122134, 2024/07/15/ 2024.

- [87] A. Lungu *et al.*, "Nanocellulose-enriched hydrocolloid-based hydrogels designed using a Ca²⁺ free strategy based on citric acid," *Materials & Design*, vol. 197, p. 109200, 2021/01/01/ 2021.
- [88] Y. He, Y. Zheng, C. Liu, H. Zhang, and J. Shen, "Citric acid cross-linked β -cyclodextrins: A review of preparation and environmental/biomedical application," *Carbohydrate Polymers*, vol. 323, p. 121438, 2024/01/01/ 2024.
- [89] V. I. Guevara Soto, K. A. García Bustos, G. Colina Andrade, A. Pacheco Tanaka, J. C. dos Santos, and R. Terán Hilares, "Strategies for valorization of quinoa stalks in an integrated biorefinery approach: Citric acid-assisted hydrothermal pretreatment, membrane separation, production, and use of activated charcoal," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 38, p. 104206, 2025/05/01/ 2025.
- [90] T. Zhang, Y. Qiao, J. Yang, and X. Chen, "Effect of citric acid and urea on the hydration and strength development of magnesium phosphate cement prepared by brucite," *Construction and Building Materials*, vol. 485, p. 141974, 2025/07/25/ 2025.
- [91] J. He, Y. Liang, M. Shi, and B. Guo, "Anti-oxidant electroactive and antibacterial nanofibrous wound dressings based on poly(ϵ -caprolactone)/quaternized chitosan-graft-polyaniline for full-thickness skin wound healing," *Chemical Engineering Journal*, vol. 385, p. 123464, 2020/04/01/ 2020.
- [92] R. Yu, H. Zhang, and B. Guo, "Conductive Biomaterials as Bioactive Wound Dressing for Wound Healing and Skin Tissue Engineering," *Nano-Micro Letters*, vol. 14, no. 1, p. 1, 2021/12/02 2021.
- [93] S. Ghimire *et al.*, "Polymeric Materials for Hemostatic Wound Healing," *Pharmaceutics*, vol. 13, no. 12. doi: 10.3390/pharmaceutics13122127
- [94] L. C. Wong, C. P. Leh, and C. F. Goh, "Designing cellulose hydrogels from non-woody biomass," *Carbohydrate Polymers*, vol. 264, p. 118036, 2021/07/15/ 2021.
- [95] P. I. Morgado, A. Aguiar-Ricardo, and I. J. Correia, "Asymmetric membranes as ideal wound dressings: An overview on production methods, structure, properties and performance relationship," *Journal of Membrane Science*, vol. 490, pp. 139-151, 2015/09/15/ 2015.
- [96] D. Park, J. W. Kim, K. Shin, and J. W. Kim, "Bacterial cellulose nanofibrils-reinforced composite hydrogels for mechanical compression-responsive on-demand drug release," *Carbohydrate Polymers*, vol. 272, p. 118459, 2021/11/15/ 2021.
- [97] S. Khattak, X.-T. Qin, L.-H. Huang, Y.-Y. Xie, S.-R. Jia, and C. Zhong, "Preparation and characterization of antibacterial bacterial cellulose/chitosan hydrogels impregnated with silver sulfadiazine," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 189, pp. 483-493, 2021/10/31/ 2021.
- [98] S. Song *et al.*, "Antibacterial polyvinyl alcohol/bacterial cellulose/nano-silver hydrogels that effectively promote wound healing," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 126, p. 112171, 05/06 2021.

- [99] Y. Z. Guo *et al.*, "Facile preparation of cellulose hydrogel with Achilles tendon-like super strength through aligning hierarchical fibrous structure," *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, p. 132040, 2022/01/15/ 2022.
- [100] Q. Ou *et al.*, "Nanosilver-incorporated halloysite nanotubes/gelatin methacrylate hybrid hydrogel with osteoimmunomodulatory and antibacterial activity for bone regeneration," *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 123019, 2020/02/15/ 2020.
- [101] C.-M. Popescu, M.-C. Popescu, G. Singurel, C. Vasile, D. S. Argyropoulos, and S. Willfor, "Spectral Characterization of Eucalyptus Wood," *Applied Spectroscopy*, vol. 61, no. 11, pp. 1168-1177, 2007/11/01 2007.
- [102] D. Zhao *et al.*, "Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems," *Carbohydrate Polymers*, vol. 204, pp. 247-254, 2019/01/15/ 2019.
- [103] G. C. Pimentel and C. H. Sederholm, "Correlation of Infrared Stretching Frequencies and Hydrogen Bond Distances in Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, no. 4, pp. 639-641, 1956.
- [104] M. Rizwan, S. R. Gilani, A. I. Durrani, and S. Naseem, "Cellulose extraction of *Alstonia scholaris*: A comparative study on efficiency of different bleaching reagents for its isolation and characterization," (in eng), *Int J Biol Macromol*, vol. 191, pp. 964-972, Nov 30 2021.
- [105] O. Gonultas and Z. Candan, "Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels," *Maderas. Ciencia y tecnología*, vol. 20, pp. 431-442, 2018.
- [106] S. A. Wahib, D. A. Da'na, and M. A. Al-Ghouti, "Insight into the extraction and characterization of cellulose nanocrystals from date pits," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, no. 3, p. 103650, 2022/03/01/ 2022.
- [107] W. Dufey, B. Dhuiège, I. Capron, and G. Sèbe, "Controlled hydrophobic modification of cellulose nanocrystals for tunable Pickering emulsions," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 3, p. 100210, 2022/06/01/ 2022.
- [108] R. Alimohammadzadeh, A. A. Rafi, L. Goclik, C.-W. Tai, and A. Cordova, "Direct organocatalytic thioglycolic acid esterification of cellulose nanocrystals: A simple entry to click chemistry on the surface of nanocellulose," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 3, p. 100205, 2022/06/01/ 2022.
- [109] P. Shrestha, M. B. Sadiq, and A. K. Anal, "Development of antibacterial biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals derived from banana pseudostem," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 2, p. 100112, 2021/12/25/ 2021.
- [110] R. Cárdenas-Zapata *et al.*, "Valorization of sawdust biomass for biopolymer extraction via green method: Comparison with conventional process," *International Journal of Energy Research*, vol. 46, no. 14, pp. 20279-20302, 2022/11/01 2022.

- [111] M. P. Megías M, Pombal MA. *Atlas de histología vegetal y animal*. Available: <http://mmegias.webs.uvigo.es/inicio.html>
- [112] J. Azcón-Bieto and M. Talón, *Fundamentos de fisiología vegetal*. McGraw-Hill Interamericana, 2008.
- [113] L. Taiz, E. Zeiger, I. M. Møller, and A. Murphy, *Plant Physiology and Development*. Sinauer, 2014.
- [114] N. Thi Thuy Van *et al.*, "Cellulose from the banana stem: optimization of extraction by response surface methodology (RSM) and characterization," (in eng), *Heliyon*, vol. 8, no. 12, p. e11845, Dec 2022.
- [115] B. A.N and N. K.J, "Characterization of alkali treated and untreated new cellulosic fiber from Saharan aloe vera cactus leaves," *Carbohydrate Polymers*, vol. 174, pp. 200-208, 2017/10/15/ 2017.
- [116] Y. Mao *et al.*, "Elimination of hydrogen bonds in cellulose enables high-performance disordered carbon anode in sodium-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 73, p. 103845, 2024/11/01/ 2024.
- [117] A. Turki, A. El Oudiani, S. Msahli, and F. Sakli, "Investigation of OH bond energy for chemically treated alfa fibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 186, pp. 226-235, 2018/04/15/ 2018.
- [118] C. M. Lee, J. D. Kubicki, B. Fan, L. Zhong, M. C. Jarvis, and S. H. Kim, "Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 49, pp. 15138-15149, 2015/12/10 2015.
- [119] N. A. Zainul Armir *et al.*, "Regenerated Cellulose Products for Agricultural and Their Potential: A Review," (in eng), *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 20, Oct 18 2021.
- [120] M. Nazemoroaia, F. Bagheri, S. Z. Mirahmadi-Zare, F. Eslami-Kaliji, and A. Derakhshan, "Asymmetric natural wound dressing based on porous chitosan-alginate hydrogel/electrospun PCL-silk sericin loaded by 10-HDA for skin wound healing: In vitro and in vivo studies," (in eng), *Int J Pharm*, vol. 668, p. 124976, Jan 5 2025.
- [121] C. Galocha-León *et al.*, "Development and characterization of a poloxamer hydrogel composed of human mesenchymal stromal cells (hMSCs) for reepithelization of skin injuries," (in eng), *Int J Pharm*, vol. 647, p. 123535, Nov 25 2023.
- [122] L. Rieppo, S. Saarakkala, T. Närhi, H. J. Helminen, J. S. Jurvelin, and J. Rieppo, "Application of second derivative spectroscopy for increasing molecular specificity of fourier transform infrared spectroscopic imaging of articular cartilage," *Osteoarthritis and Cartilage*, vol. 20, no. 5, pp. 451-459, 2012/05/01/ 2012.
- [123] E. Mardawati *et al.*, "Pineapple core from the canning industrial waste for bacterial cellulose production by *Komagataeibacter xylinus*," (in eng), *Heliyon*, vol. 9, no. 11, p. e22010, Nov 2023.
- [124] A. Macías-Almazán *et al.*, "Influence of operating conditions on proton conductivity of nanocellulose films using two agroindustrial wastes: Sugarcane bagasse and pinewood sawdust," *Carbohydrate Polymers*, vol. 238, p. 116171, 2020/06/15/ 2020.

- [125] T. Heinze, O. A. El Seoud, and A. Koschella, "Production and Characteristics of Cellulose from Different Sources," in *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties*, T. Heinze, O. A. El Seoud, and A. Koschella, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1-38.
- [126] S. Mishra, B. Prabhakar, P. Kharkar, and A. Pethe, "Banana Peel Waste: An Emerging Cellulosic Material to Extract Nanocrystalline Cellulose," *ACS Omega*, vol. 8, 12/28 2022.
- [127] M. S. Merais, N. Khairuddin, M. H. Salehudin, M. B. Mobin Siddique, P. Lepun, and W. S. Chuong, "Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Banana Pseudostem by Acid Hydrolysis: Physico-Chemical and Thermal Properties," *Membranes*, vol. 12, no. 5. doi: 10.3390/membranes12050451
- [128] R. Mu *et al.*, "Recent trends and applications of cellulose nanocrystals in food industry," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 93, 09/01 2019.
- [129] N. Samsalee, J. Meerasri, and R. Sothornvit, "Rice husk nanocellulose: Extraction by high-pressure homogenization, chemical treatments and characterization," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 6, p. 100353, 2023/12/01/ 2023.
- [130] A. C. M. Cidreira *et al.*, "Nanocellulose extraction from acai bagasse through mixed acid hydrolysis and oxidative techniques," (in eng), *Int J Biol Macromol*, vol. 273, no. Pt 1, p. 133034, Jul 2024.
- [131] N. Johar, I. Ahmad, and A. Dufresne, "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk," *Industrial Crops and Products*, vol. 37, no. 1, pp. 93-99, 2012/05/01/ 2012.
- [132] S. K. Evans, O. N. Wesley, O. Nathan, and M. J. Moloto, "Chemically purified cellulose and its nanocrystals from sugarcane bagasse: isolation and characterization," *Heliyon*, vol. 5, no. 10, p. e02635, 2019/10/01/ 2019.
- [133] C. Wu *et al.*, "Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments," (in eng), *Carbohydr Polym*, vol. 255, p. 117364, Mar 1 2021.
- [134] A. Nang Vu, L. Hoang Nguyen, K. Yoshimura, T. Duy Tran, and H. Van Le, "Cellulose nanocrystals isolated from sugarcane bagasse using the formic/peroxyformic acid process: Structural, chemical, and thermal properties," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 8, p. 105841, 2024/08/01/ 2024.
- [135] M. A. Dahlem, C. Borsoi, B. Hansen, and A. L. Catto, "Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues," *Carbohydrate Polymers*, vol. 218, pp. 78-86, 2019/08/15/ 2019.
- [136] E. Csiszar, P. Kalic, A. Kobol, and E. d. P. Ferreira, "The effect of low frequency ultrasound on the production and properties of nanocrystalline cellulose suspensions and films," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 31, pp. 473-480, 2016/07/01/ 2016.
- [137] R. Nugroho, B. Tardy, S. Eldin, I. R.A, M. Mahardika, and N. Masruchin, "Controlling the critical parameters of ultrasonication to affect the dispersion state,

- isolation, and structural color of cellulose nanocrystals," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 99, p. 106581, 09/01 2023.
- [138] S. Dewan *et al.*, "Isolation and characterization of CNC from waste maize cob available in Bangladesh as a potential candidate for the fabrication of multifunctional bio-nanocomposites: A new approach," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 51, 01/01 2025.
 - [139] M. Rahman, M. Pk, M. Waliullah, M. Hossain, M. Maniruzzaman, and B. C. Ghos, "Production of cellulose nanocrystals from the waste banana (M. Oranta) tree rachis fiber as a reinforcement to fabricate useful bionanocomposite," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 8, p. 100607, 11/07 2024.
 - [140] A. I. Akinjokun, L. F. Petrik, A. O. Ogunfowokan, J. Ajao, and T. V. Ojumu, "Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes," (in eng), *Heliyon*, vol. 7, no. 4, p. e06680, Apr 2021.
 - [141] B. Antunes *et al.*, "Cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose acetate from Butia fruits (*Butia odorata*): Chemical, morphological, structural, and thermal properties," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 281, p. 136151, 10/01 2024.
 - [142] M. Danaei *et al.*, "Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems," *Pharmaceutics*, vol. 10, no. 2. doi: 10.3390/pharmaceutics10020057
 - [143] H. Susanto *et al.*, "Moringa oleifera leaf powder – Silver nanoparticles (MOLP-AgNP) efficiently inhibit metastasis and proliferative signaling in HT-29 human colorectal cancer cells," *Journal of Agriculture and Food Research*, p. 101149, 2024/04/10/ 2024.
 - [144] P. Imchen, B. K. Zhimomi, T. Swu, and T. Phucho, "Clerodendrum colebrookianum extract mediated synthesis of AgNPs and its effective application as a sustainable catalyst for Oxazine transformation in neat condition and antibacterial activity," *Chemical Physics Impact*, vol. 5, p. 100131, 2022/12/01/ 2022.
 - [145] S. Patra, A. K. Golder, and R. V. S. Uppaluri, "Ultrasensitive colorimetric detection and determination of Hg(II) using bioinspired AgNPs synthesized from mature *Camellia sinensis* leaves," *Results in Optics*, vol. 11, p. 100411, 2023/05/01/ 2023.
 - [146] S. Seekonda and R. Rani, "Eco-friendly synthesis, characterization, catalytic, antibacterial, antidiabetic, and antioxidant activities of *Embelia robusta* seeds extract stabilized AgNPs," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 7, no. 4, p. 100480, 2022/12/01/ 2022.
 - [147] J. A. O. Santos *et al.*, "Tailored wet-chemical synthesis of spheroidal AgNps: Exploring optical, morphological, and biological correlations through experimental parameter variation," *Optical Materials: X*, vol. 21, p. 100281, 2024/02/01/ 2024.
 - [148] O. Długosz, A. Żebracka, A. Chmielowiec-Korzeniowska, B. Laskowska, M. Zielina, and M. Banach, "Cleaner synthesis of betaine-based natural deep eutectic solvents

- and the effect of their composition on silver nanoparticle suspensions," *Industrial Crops and Products*, vol. 233, p. 121354, 2025/10/01/ 2025.
- [149] M. A. Sobi *et al.*, "Size dependent antimicrobial activity of Boerhaavia diffusa leaf mediated silver nanoparticles," *Journal of King Saud University - Science*, vol. 34, no. 5, p. 102096, 2022/07/01/ 2022.
 - [150] K. Selvam *et al.*, "Annona reticulata leaves-assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles and assessment of cytotoxicity and photocatalytic impact," *Materials Letters*, vol. 309, p. 131379, 2022/02/15/ 2022.
 - [151] I. Rady *et al.*, "Anticancer Properties of Graviola (Annona muricata): A Comprehensive Mechanistic Review," (in eng), *Oxid Med Cell Longev*, vol. 2018, p. 1826170, 2018.
 - [152] S. Ilango *et al.*, "A Review on Annona muricata and Its Anticancer Activity," *Cancers*, vol. 14, p. 4539, 09/19 2022.
 - [153] M. A. Taleb Safa and H. Koohestani, "Green synthesis of silver nanoparticles with green tea extract from silver recycling of radiographic films," *Results in Engineering*, vol. 21, p. 101808, 2024/03/01/ 2024.
 - [154] K. Singh and V. Gupta, "Field emission scanning electron microscopic, X-ray diffraction and ultraviolet spectroscopic analysis of Terminalia bellerica based silver nanoparticles and evaluation of their antioxidant, catalytic and antibacterial activity," *Heliyon*, vol. 9, no. 6, p. e16944, 2023/06/01/ 2023.
 - [155] M. A. Qaeed, "Examining the varied concentrations of Mentha spicata and Ocimum basilicum affect the synthesis of AgNPs that restrict the development of bacteria," *Saudi Journal of Biological Sciences*, vol. 31, no. 1, p. 103899, 2024/01/01/ 2024.
 - [156] Z. Zhangabay and D. Berillo, "Antimicrobial and antioxidant activity of AgNPs stabilized with Calendula officinalis flower extract," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 11, p. 100109, 2023/05/01/ 2023.
 - [157] S. S. J. Princy, C. Hentry, M. R. Bindhu, R. Rajakrishnan, A. Alfarhan, and S. Arokiyaraj, "Assessing the anticancer, antibacterial and photocatalytic potency of Solanum nigrum root mediated gold and silver nanoparticles," *South African Journal of Botany*, vol. 166, pp. 38-51, 2024/03/01/ 2024.
 - [158] L. Sharma, M. Dhiman, A. Dadhich, M. M. Sharma, and P. Kaushik, "Biogenic AgNPs Synthesized using Nyctanthes arbor-tristis L. fruit for antimicrobial & dye degradation efficiencies," *Journal of King Saud University - Science*, vol. 35, no. 4, p. 102614, 2023/05/01/ 2023.
 - [159] A. Rafiee, N. Mozafari, N. Fekri, M. Memarpour, and A. Azadi, "Preparation and characterization of a nanohydroxyapatite and sodium fluoride loaded chitosan-based in situ forming gel for enamel biomineralization," *Heliyon*, vol. 10, no. 2, p. e24217, 2024/01/30/ 2024.
 - [160] D. I. Sánchez-Machado *et al.*, "Functional and antibacterial characterization of electrospun nanofiber membranes made of chitosan and polyvinyl alcohol," *Results in Chemistry*, vol. 7, p. 101314, 2024/01/01/ 2024.

- [161] H. Majiya, F. Clegg, and C. Sammon, "Bentonite-Chitosan composites or beads for lead (Pb) adsorption: Design, preparation, and characterisation," *Applied Clay Science*, vol. 246, p. 107180, 2023/12/15/ 2023.
- [162] J. Fehrmann, B. Belleville, B. Ozarska, M. Ismayati, and W. Dwianto, "Effects of mat composition and pressing time on citric acid-bonded ultra-low-density hemp hurd particleboard," *Industrial Crops and Products*, vol. 210, p. 118070, 2024/04/01/ 2024.
- [163] I. P. Nitu, S. Rahman, M. N. Islam, M. Ashaduzzaman, and M. I. Shams, "Preparation and properties of jute stick particleboard using citric acid–glycerol mixture as a natural binder," *Journal of Wood Science*, vol. 68, no. 1, p. 30, 2022/05/24 2022.
- [164] I. Popescu, I. M. Pelin, I. Rosca, and M. Constantin, "One-Pot Synthesis of Gelatin/Gum Arabic Hydrogels Embedding Silver Nanoparticles as Antibacterial Materials," (in eng), *Gels*, vol. 11, no. 6, Jun 3 2025.
- [165] Y. P. Moreno Ruiz, L. A. de Almeida Campos, M. A. Alves Agreles, A. Galembeck, and I. Macário Ferro Cavalcanti, "Advanced Hydrogels Combined with Silver and Gold Nanoparticles against Antimicrobial Resistance," (in eng), *Antibiotics (Basel)*, vol. 12, no. 1, Jan 6 2023.
- [166] H. Baniasadi, A. R. SA, and S. J. I. j. o. b. m. Mashayekhan, "Fabrication and characterization of conductive chitosan/gelatin-based scaffolds for nerve tissue engineering," vol. 74, pp. 360-366, 2015.
- [167] H. Lei, C. Zhu, and D. J. C. p. Fan, "Optimization of human-like collagen composite polysaccharide hydrogel dressing preparation using response surface for burn repair," vol. 239, p. 116249, 2020.
- [168] S. A. Siboro, D. S. Anugrah, K. Ramesh, S.-H. Park, H.-R. Kim, and K. T. J. C. P. Lim, "Tunable porosity of covalently crosslinked alginate-based hydrogels and its significance in drug release behavior," vol. 260, p. 117779, 2021.
- [169] R. T. Polez, E. Kimiaei, Z. Madani, M. Österberg, and H. Baniasadi, "Tragacanth gum hydrogels with cellulose nanocrystals: A study on optimizing properties and printability," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 280, p. 136182, 2024/11/01/ 2024.
- [170] O. Oliviero, M. Ventre, and P. A. Netti, "Functional porous hydrogels to study angiogenesis under the effect of controlled release of vascular endothelial growth factor," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 9, pp. 3294-3301, 2012/09/01/ 2012.
- [171] P. Liu *et al.*, "Ionic liquid functionalized non-releasing antibacterial hydrogel dressing coupled with electrical stimulation for the promotion of diabetic wound healing," vol. 415, p. 129025, 2021.
- [172] L. Y. Maroufi and M. J. I. J. o. B. M. Ghorbani, "Injectable chitosan-quince seed gum hydrogels encapsulated with curcumin loaded-halloysite nanotubes designed for tissue engineering application," vol. 177, pp. 485-494, 2021.
- [173] P. Feng *et al.*, "Chitosan-based functional materials for skin wound repair: Mechanisms and applications," vol. 9, p. 650598, 2021.

- [174] A. Abbasi Moud, "Advanced cellulose nanocrystals (CNC) and cellulose nanofibrils (CNF) aerogels: Bottom-up assembly perspective for production of adsorbents," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 222, pp. 1-29, 2022/12/01/ 2022.
- [175] R. Rajalekshmi, A. K. Shaji, R. Joseph, and A. J. I. J. o. B. M. Bhatt, "Scaffold for liver tissue engineering: Exploring the potential of fibrin incorporated alginate dialdehyde–gelatin hydrogel," vol. 166, pp. 999-1008, 2021.
- [176] A. Ahmed *et al.*, "In-vitro and in-vivo study of superabsorbent PVA/Starch/g-C₃N₄/Ag@ TiO₂ NPs hydrogel membranes for wound dressing," vol. 130, p. 109650, 2020.
- [177] Y. Wang *et al.*, "A Composite Hydrogel with High Mechanical Strength, Fluorescence, and Degradable Behavior for Bone Tissue Engineering," *Polymers*, vol. 11, no. 7. doi: 10.3390/polym11071112
- [178] C. Galocha-León *et al.*, "Development and characterization of a poloxamer hydrogel composed of human mesenchymal stromal cells (hMSCs) for reepithelization of skin injuries," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 647, p. 123535, 2023/11/25/ 2023.
- [179] G. Horvat, M. Pantić, Ž. Knez, and Z. Novak, "A Brief Evaluation of Pore Structure Determination for Bioaerogels," *Gels*, vol. 8, no. 7. doi: 10.3390/gels8070438
- [180] M. Rizwan, S. Naseem, S. R. Gilani, and A. I. Durrani, "Optimization of swelling and mechanical behavior of Acer platanoides cellulose combo hydrogel," *Kuwait Journal of Science*, vol. 51, no. 2, p. 100177, 2024/04/01/ 2024.
- [181] H. Lei, C. Zhu, and D. Fan, "Optimization of human-like collagen composite polysaccharide hydrogel dressing preparation using response surface for burn repair," *Carbohydrate Polymers*, vol. 239, p. 116249, 2020/07/01/ 2020.
- [182] Z. Waheed *et al.*, "Biowaste rice husk derived cellulosic hydrogel incorporating industrial cotton waste nonwoven for wound dressing," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 281, p. 136412, 2024/11/01/ 2024.
- [183] A. Juan *et al.*, "Degradation of chitosan-based materials after different sterilization treatments," *Iop Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 31, 02/20 2012.
- [184] L. Berglund *et al.*, "Self-Assembly of Nanocellulose Hydrogels Mimicking Bacterial Cellulose for Wound Dressing Applications," *Biomacromolecules*, vol. 24, no. 5, pp. 2264-2277, 2023/05/08/ 2023.
- [185] A. Errokh, A. Magnin, J.-L. Putaux, and S. Boufi, "Hybrid nanocellulose decorated with silver nanoparticles as reinforcing filler with antibacterial properties," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 105, p. 110044, 2019/12/01/ 2019.



Article

Engineering to Improve Mechanical Properties of Nanocellulose Hydrogels from Aloe Vera Bagasse and Banana Pseudostem for Biomedical Applications

Rocio Hernández-Leal ¹ , Ángeles Iveth Licona-Aguilar ² , Miguel Antonio Domínguez-Crespo ³, Esther Ramírez-Meneses ⁴, Adela Eugenia Rodríguez-Salazar ⁵ , Carlos Juárez-Balderas ⁶, Silvia Beatriz Brachetti-Sibaja ^{1,*} and Aidé Minerva Torres-Huerta ^{3,*}

¹ New Materials Department, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tecnológico Nacional de México, Ciudad Madero C.P. 89440, Tamaulipas, Mexico; rocio_hleal@hotmail.com

² Biotechnology Department, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería-Palenque, Instituto Politécnico Nacional, Nueva Esperanza C.P. 29960, Chiapas, Mexico; aliconaa@ipn.mx

³ Nanostructured Materials Department, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Hidalgo, Instituto Politécnico Nacional, San Agustín Tlaxiaca C.P. 42162, Hidalgo, Mexico; mdominguez@ipn.mx

⁴ Department of Chemical, Industrial and Food Engineering, Universidad Iberoamericana, Ciudad de México C.P. 01219, Mexico; esther.ramirez@ibero.mx

⁵ Technological Innovation, Instituto Politécnico Nacional, CICATA Querétaro, Santiago de Querétaro C.P. 76090, Querétaro, Mexico; aerodriguez@ipn.mx

⁶ Department of Engineering Studies for Innovation, Universidad Iberoamericana, Lomas de Santa Fe, Ciudad de México C.P. 01219, Mexico; carlos.juarez@ibero.mx

* Correspondence: silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx (S.B.B.-S.); atorresh@ipn.mx (A.M.T.-H.)

Abstract: This work explores the synthesis of biomass-waste-derived cellulose nanocrystal hydrogel from aloe vera bagasse (AVB) and banana pseudostem (BPS). A wide variety of synthesis parameters such as acid concentration (45 wt.% and 55 wt.%), temperatures in the process of 25, 40, 45 and 50 °C, and reaction times of 30 and 60 min were analyzed during the acid hydrolysis to evaluate changes in the morphology, crystallinity, swelling, degradation temperature, and mechanical properties. The parameters that most influenced the crystallinity were the temperature and reaction time, showing good characteristics such as percentage crystallinity (89.66% for nanocellulose from C₄₅T₃₀ up to 97.58% for CNC-BPS C₅₅T₃₀), and crystal size (from 23.40 to 68.31 nm), which was worth considering for hydrogel synthesis. Cellulose nanocrystalline hydrogels from both biomass wastes can modify the crystallinity for tailored high-end engineering and biomedical applications, although using BPS obtained the best overall performance; also, properties such as swelling capability at pH = 4 of 225.39% for hydrogel C₅₅T₃₀T₂₅ (H7), porosity (60.77 ± 2.60%) for C₄₅T₄₀T₄₀ (H6), and gel % (86.60 ± 2.62%) for C₅₅T₄₀T₃₀ (H8) were found. The mechanical test revealed a tensile strength at maximum load of 707.67 kPa (hydrogel H6) and 644.17 kPa (hydrogel H8), which are properties conferred by the CNC from BPS. Overall, CNC from BPS is recommended as a reinforcement for hydrogel synthesis due to its good mechanical properties and functionals, making it a promising material for biomedical applications.

Keywords: agricultural waste; nanocrystalline cellulose; hydrogels; mechanical properties; swelling capability; biomedical applications



Academic Editor: Yang Wang

Received: 29 April 2025

Revised: 3 June 2025

Accepted: 3 June 2025

Published: 13 June 2025

Citation: Hernández-Leal, R.; Licona-Aguilar, A.I.; Domínguez-Crespo, M.A.; Ramírez-Meneses, E.; Rodríguez-Salazar, A.E.; Juárez-Balderas, C.; Brachetti-Sibaja, S.B.; Torres-Huerta, A.M. Engineering to Improve Mechanical Properties of Nanocellulose Hydrogels from Aloe Vera Bagasse and Banana Pseudostem for Biomedical Applications. *Polymers* **2025**, *17*, 1642. <https://doi.org/10.3390/polym17121642>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In recent years, the demand for manufacturing new materials from inexhaustible and sustainable resources has increased considerably amidst global climate change, contributing to the search for green alternatives [1–6]. However, the global amount of agricultural,

AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DE DISTINTOS RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCELLULOSE FROM DIFFERENT AGROINDUSTRIAL WASTES

Hernández-Leal R.¹, Brachetti-Sibaja S.B.¹, Torres-Huerta A.M.², Domínguez-Crespo M.A.²

¹ TecNM- IT de Cd. Madero, Av. 1º de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos, C.P.
89440, Cd. Madero, Tam., México

² instituto Politécnico Nacional, UPIIH-Hidalgo, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, C.P 42162, México
aimitohuer@gmail.com, silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx

EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE VASOS DE CAFÉ

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM COFFEE CUPS

Delgado-Ramos K. L.¹, Moreno-Covarrubias D.², Juárez-Méndez M. E.¹, Hernández- Leal R.¹,
Brachetti-Sibaja S. B.¹, Palma-Ramírez D.^{3,4}.

¹TecNM-IT de Ciudad Madero, Av. 1o. de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n Col. Los Mangos
C.P.89440, Cd. Madero, Tamps.

²Estudiante del TecNM-IT de Altamira, Carr. Tampico-Mante km. 24.5, C.P. 89602, Altamira, Tamps.

³Instituto Politécnico Nacional, CMP+L, Av. Acueducto S/N, Ticomán, Gustavo A. Madero, C.P. 07340
Ciudad de México, CDMX.

⁴Instituto Politécnico Nacional, UPIIH, Carr. Pachuca - Actopan km 1+500, C.P. 42162 Hgo.
silvia.bs@cdmadero.tecnm.mx, dpalmar@ipn.mx.

Registro ISSN 2448-8186

DOI:10.19136/Jeeos.a7n2.5691