



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO[®]

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Doctorado en Ciencias en Materiales



TESIS

**“Síntesis y caracterización de películas a base CNF (Nanofibra de Celulosa)
incorporadas con nanopartículas metálicas”**

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta

MC. Luis Alejandro Macclesh del Pino Pérez
D08071254

Director de Tesis

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Co-director de Tesis

Dr. Carlos Fernando Castro Guerrero

Cd. Madero, Tamaulipas

Junio 2021



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

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

Cd. Madero, Tam. 07 de junio de 2021

OFICIO No. : U.041/21

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

M.C. LUIS ALEJANDRO MACCLESH DEL PINO PÉREZ
No. DE CONTROL D08071254
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 Doctora en Ciencias en Materiales, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS A BASE CNF (NANOFIBRA DE CELULOSA)
INCORPORADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO
PRIMER VOCAL:	DR. SRINIVAS GODAVARTHI
SEGUNDO VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
TERCER VOCAL:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
SUPLENTE:	DR. ULISES PARAMO GARCÍA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR:	DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación 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"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



Agradecimientos

Agradezco plenamente al gran arquitecto, quien ha puesto los peldaños de la existencia para que uno de sus pequeñas creaciones logre dar un paso más en la formación del hombre, que el aliento de la vida permita seguir el camino al igual de quienes me rodean, y que este camino este lleno de bendiciones para todos. A mis padres que siempre me han apoyado con su sabiduría y consejo, que por medio de sus enseñanzas siempre han guiado mis pasos a lo lejos. Con su gran paciencia y cariño me han guiado con la luz de su existencia, y tengo la seguridad que un después de que partan al gran oriente su memoria seguirá iluminando mis caminos cual viajero de la vida, como las estrellas que son. Mis queridos hermanos, su gran apoyo frente a cada desafío me ha llenado de ánimo para siempre avanzar sin miedos. A mi prometida Ericka, que siempre has sido paciente ante los desafíos que he decidido afrontar, tu cariño siempre me reconforta en mis momentos más difíciles, gracias por siempre estar allí.

A Mi asesora y co-asesor, que en todo este proceso guiaron mi investigación a buen puerto, con mucha paciencia y entrega, muchas gracias doctores.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado a través de la beca No. 291236, al Tecnológico Nacional de México.

A las instituciones que permitieron llevar a cabo las diferentes técnicas analíticas, con lo cual fue posible realizar el presente trabajo de investigación: Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM, Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias y al instituto Friedrich Schiller Universität Jena.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación fue implementado la celulosa, uno de los biopolímeros más abundantes de planeta, del cual existen una gran cantidad de trabajos documentados sobre su extracción, de tal manera que sea amigable con el medio ambiente. Por lo anterior mencionado, este material ha sido y es de gran interés por la comunidad científica debido al amplio campo de aplicación que esta posee. Además, que, la imperiosa necesidad del uso de materiales biodegradables refuerza el interés en la celulosa y sus macro y nano derivados, se tiene documentación de las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y conductivas de los materiales provenientes de la nanocelulosa. Las nanofibras de celulosa (CNF) un material que ha tenido una gran cantidad de usos y aplicaciones científicas. Por lo que en este trabajo se propone el uso como recubrimientos de electrodos, con la finalidad de ser utilizadas en el almacenamiento de energía; implementando una matriz de celulosa como soporte de nanoestructurados de plata. Estos nanoestructurados de Ag/AgCl poseen una forma geométrica definida (cúbica), dichos materiales nanoestructurados fueron sintetizados de manera in situ, preparando materiales con diverso contenido en la matriz de CNF (1%, 5%, 10% 15% y 20%). Este proceso de síntesis presenta una gran oportunidad, puesto que el proceso de sintetizar nanoestructurados de Ag/AgCl es complejo y con muchos parámetros que influyen en su formación. En este trabajo se logró sintetizar las CNF junto a los nanoestructurados de Ag/AgCl los cuales por el método de reacción (TEMPO oxidación) se anclaron en sitios activos específicos, logrando una homogeneidad en la matriz de celulosa. Teniendo como resultado películas que, no solo están formadas por nanocubos de Ag/AgCl, sino que, los análisis de impedancia demostraron que, presentan excelentes propiedades conductoras, al poseer bajas resistencias, y de capacitancias doble capa considerables, pese a que su mayor constitución es orgánica. Sin embargo, las películas no solo presentaron propiedades de un semiconductor, también presentaron foto actividad, presentando un denominado esquema Z, dicho esquema representa el movimiento de los electrones en un material semiconductor constituido por dos especies con diferente ancho de banda prohibida, siendo en este caso coexistencia de Ag/AgCl, sin presentar contribuciones negativas por parte de la matriz de CNF. En las siguientes páginas se expone los estudios realizados a dichas películas, lo cuales nos llevaron a la conclusión de que la estructura cristalina y química

(elemental) del material, y de los enlaces que intervienen para considerar la formación de Ag/AgCl, pero más importante las propiedades resultantes de la sinergia entre las propiedades ópticas y eléctricas del nanoestructurado metálico y la capacidad como soporte orgánico de las CNF.

ABSTRACT

Cellulose is one of the most abundant biopolymers on the planet and exists a large amount of documented work on its environmentally friendly extraction. This material has been of great interest to the scientific community due to its wide range of applications. In addition to excellent mechanical, thermal, optical, and electrical properties, the urgent need for the use of biodegradable materials reinforces the interest in cellulose and its macro and nano derivatives. Cellulose nanofibers (CNFs) material has a lot of scientific uses and applications and therefore, in this work, it was proposed to develop an electrode coating to be used in energy storage devices by implementing CNFs matrix as support for silver nanostructures. These materials were synthesized via in situ reaction, prepared with different content in the matrix of CNF (1%, 5%, 10% 15%, and 20%) and the nanostructures of Ag/AgCl has a defined geometric shape (cubic). This synthesis process presents a great opportunity since the process of synthesizing nanostructured Ag/AgCl is complex and with many parameters that influence its formation. Synthesizing the CNFs with Ag/AgCl nanostructures anchored in specific active sites with homogeneity by a single-step reaction method (TEMPO oxidation) was achieved in this work. Furthermore, although its largest constitution is organic, impedance analysis showed that the films obtained from the synthesis have excellent conductive properties due to low resistances and considerable double-layer capacitances. However, the films not only presented semiconductor properties, but they also presented photo activity, presenting a so-called Z scheme, this scheme represents the movement of electrons in a semiconductor material constituted by two species with different bandgap, in this case being coexistence of Ag/AgCl, without presenting negative contributions from the CNF matrix. The following pages show the studies carried out on these films, which led to the understanding of the crystalline and chemical structure of the material, but more importantly the properties resulting from the synergy between the optical and electrical characteristics of the nanostructured metal and the capacity of the CNFs as organic support.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	13
1 MARCO TEÓRICO	15
1.1 Celulosa	15
1.1.2 Estructura general de las fibras vegetales	15
1.1.3 Celulosa a partir de fibras vegetales.....	18
1.2 Nanofibras de celulosa (CNF)	20
1.2.1 Propiedades de las CNF	20
Propiedades mecánicas.....	20
Propiedades Térmicas	21
Propiedades de Membranas de filtración	22
Dispositivos electrónicos.....	22
Dispositivos de almacenamiento de energía	23
1.2.2 Métodos de síntesis de las CNF	24
Síntesis de CNF por medio de Técnicas de Electrospinning	24
Síntesis de CNF por medio de Hidrólisis ácida	25
Síntesis de CNF por medio de Hidrólisis alcalina.	25
Obtención de CNF por métodos mecánicos.....	26
Síntesis de CNF por métodos Combinados.....	27
1.3 Nanoestructuras de plata.....	29
1.3.1 Propiedades de los nanoestructurados de plata	29
Resonancia superficial “Plasmón”	29
Propiedades arraigadas por el tamaño de NPs	30
Efectos en la composición.....	33
1.3.2 Síntesis de nanoestructurados de plata.....	34
Síntesis de una dispersión coloidal de Nanopartículas de plata.	34
Química Húmeda.....	35
2 METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN.....	38
2.1 Materiales.....	39

2.2 Síntesis de CNF e incorporación de Ag ruta in situ.....	39
2.3 Caracterización de las películas	43
2.3.1 Análisis FTIR (Fourier Transformed Infrared)	43
2.3.2 Análisis cristalográfico.....	44
2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental	44
2.3.4 Espectroscopia Raman	45
2.3.5 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa.....	46
2.3.6 Espectroscopia de Impedancia electroquímica	46
2.3.7 Titulación conductimétrica	47
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
3.1 Titulación conductimétrica de CNF y grado de oxidación	48
3.2 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier	49
3.3 Análisis cristalográfico	52
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido	62
3.5 Espectroscopia Raman	66
3.6 Espectroscopia UV-vis Reflectancia difusa.....	72
3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica	80
4 CONCLUSIONES.....	90
REFERENCIAS	93

Índice de figuras

Figura 1: Estructura molecular de la celulosa.	15
Figura 2: Estructura de las microfibrillas y celulosa in las paredes celulares de una planta [Zimmermann y col. [21]].....	16
Figura 3: Constitución estructural de una fibra vegetal natural [20].....	17
Figura 4: Hidrólisis ácida, Rompimiento de la zona desordenada (amorfas) y aislamiento de nanocristales [25].	19
Figura 5: A) Resistencia eléctrica de líneas de plata sobre sustratos de pulpa de papel, nanopapel y poliamida, B) Circuito eléctrico de luces led sobre sustrato de nanopapel (CNF), a) circuito con tinta de oro, b) circuito con tinta de NP's de plata y c) circuito.....	23
Figura 6: Imagen SEM demostrando el efecto de la distancia del colector en la estructura de las CNF, a) 5, b) 7.5, c) 10 y d) 15 cm [43].	24
Figura 7: Sistema Microfluidizador de Mricofludics, para la obtención de NFC y posterior CNF. [48]	26
Figura 8: Proceso de TEMPO oxidación de las fibras de celulosa [52].....	28
Figura 9: Efecto de Oscilación Plasmón para una nanopartícula esférica.....	30
Figura 10: Espectro UV-Vis de las señales de absorción de cubos, esferas y triángulos planos de NPs de Ag [66].	31
Figura 11: Efecto de la concentración de cargas en Nanocubos de plata.....	32
Figura 12: Amplitud del camp cercano, sustrato de TiO ₂ con interface de NPs de Ag y SiO ₂	33
Figura 13: Clúster inicial y formación de nanoestructurados [75].....	34
Figura 14: Diagrama de flujo metodología del Experimento.....	38
Figura 15: Suspensión de α -Celulosa.	40
Figura 16: Cambio de coloración amarillo verdoso.	40
Figura 17: Coloración final de la suspensión (20 wt% Ag/AgCl).....	41
Figura 18: Proceso de Diálisis.....	42
Figura 19: CNF Films CNF-Ag/AgCl.....	42

Figura 20: Espectrómetro FTIR Perkin Elmer.	43
Figura 21: Difractómetro Bruker.....	44
Figura 22: Microscopio electrónico de barrido.	45
Figura 23: Espectrómetro Raman.....	45
Figura 24: Espectrómetro UV-vis Reflectancia.	46
Figura 25: Sistema de trabajo celda seca.....	47
Figura 26: Curva de titulación conductimétrica de CNFs.....	45
Figura 27: Espectros IR a) alfa celulosa, b) TOCNF COONa, c) TOCNF-COOAg 1wt%, d) TOCNF-COOAg 5% wt, e) TOCNF-COOAg 10%, f) TOCNF-COOAg 15%, h) TOCNF-COOAg 20%....	49
Figura 28: Enlace β -glucosídicos y puentes de hidrógeno.....	47
Figura 29: TEMPO-oxidación de la α -celulosa.....	51
Figura 30: Patrones de difracción de rayos X de a) CNF, b) AgCl 1%, c) AgCl 5%, d) AgCl 10%, e) AgCl15%, f) AgCl 20%.....	49
Figura 31: Señales superpuestas en $2\Theta \approx 12^\circ$ a 18° . [109].....	50
Figura 32: esquema de los facetos {100}, {110} y {111} de un cristal cubico.	54
Figura 33: Estructura cubica centrada en caras a) modelado de esferas rígidas y b) modelado 3D..	56
Figura 34: Obtención de los parámetros de red.....	57
Figura 35: Representación del área de sección planar.	59
Figura 36: Área expuesta del faceto {110}.	59
Figura 37: Facetos en estructuras cúbicas centradas en cara (FCC).....	57
Figura 38: Incremento de ordenamiento en CNF y formación de nanocubos Ag/AgCl.....	58
Figura 39: a) Microscopía de la superficie de los films, b) Análisis EDS elementos Ag, Cl, C, O.	59
Figura 40: Imágenes SEM a baja magnificación a) $100\mu\text{m}$, b) $200\mu\text{m}$	60

Figura 41: Imágenes SEM magnificación 200 nm, a) CNF-Ag/AgCl 1%, b) 5%, c) 10% d) 15% y e) 20 %.....	62
Figura 42: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl: a) 1%, b) 5%, c) 10% d) 15% e) 20 %.....	63
Figura 43: Espectros Raman a) Región que muestra la contribución de los estiramientos C-H y OH, b) región de 50- 1500 cm ⁻¹ [123].	67
Figura 44: Reacción química del Acetato de Sodio con Nitrato de Plata [127].....	65
Figura 45: Espectro Kubelka Munk película CNF.....	70
Figura 6: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 1wt%.....	71
Figura 47: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 5wt%.	75
Figura 48: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 10wt%.	76
Figura 52: Espectro de Impedancia Sistema Cu/CNF-KOH/Cu.	80
Figura 54: Espectro de Impedancia Cu/CNF-Ag/AgCl 5% -KOH/Cu.	82
Figura 55: Espectro de Impedancia Cu/CNF-Ag/AgCl 10% -KOH/Cu.	82
Figura 56: Espectro de Impedancia Cu/CNF-Ag/AgCl 15% -KOH/Cu.	83
Figura 58: Efecto doble capa electroquímica.	85
Figura 61: Comparación del Rct y Cdl.....	88
Figura 62: Estructura Films.....	91

Índice de Tablas

Tabla 1: Mayores fuentes de fibra vegetal [22].	18
Tabla 2: Propiedades mecánicas de diferentes fuentes de Celulosa [32].	21
Tabla 3: Propiedades Térmicas en cada paso de tratamiento de las CNF [34].	22
Tabla 4: Reactivos implementados.	39
Tabla 5: Tamaño promedio del cristalito.	55
Tabla 6: valores de distancia interplanar dhkl.	58
Tabla 7: Parámetros de red “a”.	58
Tabla 8: Área de sección planar.	59
Tabla 9: Tabla de relación de I111/I200 e I220/I200.	60
Tabla 10: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 1%.	67
Tabla 11: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 5%.	69
Tabla 11: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 5%.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 12: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 10%.	70
Tabla 13: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 15%.	71
Tabla 14: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 20%.	72
Tabla 15: Resistencias, Capacitancia doble capa y CPE.	85

NOMENCLATURAS

Ag	Plata
AgCl	Cloruro de Plata
AgNO ₃	Nitrato de Plata
NaBr	Bromuro de sodio
NaClO	Hipoclorito de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorhídrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl
NP	Nanopartículas
CNC	Nanocristales de celulosa
NCC	Celulosa Nanocristalina
MFC	Celulosa Microfibrilada
CNF	Nanofibras de Celulosa (una sola fibra)
CNFs	Nanofibras de Celulosa (plural)
MCC	Celulosa Microcristalina
MNP	Nanopartícula Metálica
LSPR	Resonancia Plasmon Localizada
PVP	Polivinilpirilidona
PAM	Poliacrilamida
MPa	MegaPascales
GPa	Gigapascales
PPM	Partes por Millón
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

DRX	Difracción de rayos X
UV-vis	Ultravioleta-visible
Nm	Nanómetro
μm	Micrómetros
PSI	Libra sobre pulgada cuadrada
Rp	Resistencia a la Transferencia de carga
Rs	Resistencia del electrolito
Cp	Capacitancia electroquímica
Cdl	Capacitancia doble capa

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los denominados “materiales verdes” aquellos derivados de fuentes naturales, son de un gran interés actualmente para la investigación y la industria [1] debido a la necesidad de implementar materiales con menor impacto ambiental al término de su vida útil [2]. En la actualidad existen una gran diversidad de estudios alrededor de la celulosa debido a que es una de las macromoléculas con mayor abundancia en el planeta, además que, por medio de múltiples estudios se ha buscado la dotar de propiedades ópticas. Existe una amplia cantidad de estudios basados en la extracción de “Biopolímero” de forma sustentable y amigable al medio ambiente, utilizando como materia prima especies vegetales consideradas como de desecho (*Acetobacter Xylinum*, *Enterobacter amnigenus*, *Typha domingensis*) [3-6]. Debido al ser uno de los polisacáridos con mayor cristalinidad estructural, la celulosa ha atraído la atención debido a su capacidad de biodegradabilidad, propiedades mecánicas, biocompatibilidad incluso como soporte para catalizadores [7-9]. La celulosa es el principal componente de la fauna vegetal, conformado en su mayoría por β -glucosa [10], debido a esto posee enlaces de hidrógeno entre las fibras, lo que genera un entrelazamiento muy compacto en su estructura, haciendo que sea muy complicado obtener nanofibras de celulosa de manera individual [11].

El término nanocelulosa es un campo semántico de diferentes materiales nanoestructurados de celulosa tales como: celulosa microfibrilada (CMF), nanofibras de celulosa (CNF), celulosa nanocristalina (CNC) y la celulosa bacteriana (CB). En el caso particular las nanofibras de celulosa (CNF) son definidas como fibras que poseen <100 nm de ancho y podrían llegar a la micra de longitud, además poseen una extremadamente larga área superficial; dicha propiedad ha sido aprovechada para la incorporación de diversos materiales, tales como nanocompuestos y metales, con la finalidad de obtener un compuesto orgánico el cual posea propiedades sean catalíticas, eléctricas, ópticas entre otras. [12-14]. En especial las propiedades eléctricas, en la actualidad se han desarrollado en sistemas a base de CNF para dispositivos de almacenamiento de energía [15-17]. Las propiedades de los materiales “nanocompositos” no solo dependen de las propiedades de intrínsecas de sus componentes, sino también de sus características morfológicas e interfaciales otorgadas por la combinación de materiales distintos [18]. Para dotar a las CNF de propiedades de

conducción eléctrica se les ha incorporado en muchos casos nanoestructurados debido a su gran área superficial.

Un aspecto importante que se considera en la combinación de nanopartículas metálicas con las CNF es la metodología empleada, ya que toma en consideración el propósito de la aplicación. En función de explotar las propiedades de los nanocompuestos, las nanopartículas deben estar bien dispersas en la matriz, evitando la formación de agregados de gran tamaño que puedan comprometer las propiedades finales, deben poseer un estrecho tamaño de distribución cuando mínimo, evitando aglomerados. Es una necesidad importante desarrollar la técnica adecuada, donde se obtengan nanofibras de celulosa, al mismo tiempo conservar la dispersión de las nanopartículas en la matriz de las nanofibras y que sea amigable al medio ambiente.

La búsqueda de un sistema de almacenamiento de energía, se han desarrollado compuestos con materiales livianos para su uso en dispositivos móviles, vehiculares entre otras aplicaciones. Además, amigables al medio ambiente que su uso y su posterior desecho no represente un riesgo para el ecosistema ni a los seres humanos. La incorporación de NP's de plata en una matriz de CNF se presenta como una alternativa viable, pues al ser ambos materiales que, no presentan un riesgo a la salud, su conjunción derivaría en un material orgánico semiconductor.

En este trabajo se plantea el desarrollo de materiales que, por sus características puedan ser implementados como semiconductor (especialmente como electrodos de baterías), con el fin de aportar una nueva posibilidad en el desarrollo de dispositivos electrónicos y de almacenamiento de energía.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Celulosa

La celulosa es el material básico del cual están formadas las fibras de las plantas. Esta generalmente aceptado que la celulosa es un polímero de condensación lineal, el cual consiste de unidades D-anhidroglucopyranosa unidas entre sí por enlaces β -1,4-glucosídicos. La estructura molecular de la celulosa, la cual es responsable de su estructura supramolecular determina mayormente sus propiedades químicas y físicas. En toda la extensión de la molécula, las cadenas de unidades adyacentes esta orientadas por sus medios planos en un ángulo de 180° cada uno. Así, la unidad repetitiva en la celulosa es la unidad de anhidrocelobiosa [19].

Debido a su estructura lineal, se establecen puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, dotando las de una gran resistencia mecánica y la anteriormente mencionada insolubilidad al agua. De esta forma, se originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las plantas, brindando así la rigidez necesaria.

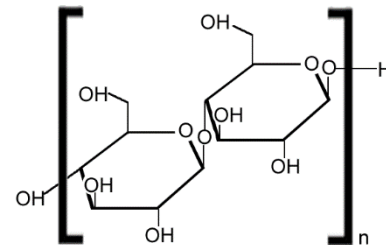


Figura 1: Estructura molecular de la celulosa.

1.1.2 Estructura general de las fibras vegetales

Una sola fibra vegetal es en principio una sola célula que típicamente posee una longitud de 1 a 50 mm y un diámetro aproximado de $10\text{-}50\mu\text{m}$. Las fibras vegetales son parecidas a tubos microscópicos, con paredes celulares rodeando el lumen central, de las fibras vegetales [20].

Las fibras consisten en múltiples paredes celulares, estas paredes celulares están formadas por un reforzamiento de micro fibras de celulosa semi-cristalina orientada, la cual esta incrustada en una matriz de lignina-hemicelulosa de composición variada. Dichas microfibras tienen un diámetro promedio cercano a los $10\text{-}30\text{ nm}$, y están conformadas por $30\text{-}100$ moléculas de celulosa en una extensa cadena la cual brinda fuerza mecánica a la fibra.

Las moléculas de hemicelulosa en la matriz de la pared celular están unidas por puentes de hidrógeno y actúan como una matriz de cimentación entre las microfibras de celulosa, formando así una cadena de celulosa/hemicelulosa, el cual se cree que es el componente

principal de las fibras celulares. La propiedad hidrofóbica de la lignina por otro lado actúa como un agente [21] cementante además de que incrementa la rigidez del composito celulosa/lignina.

Las paredes celulares están divididas en dos secciones, la primera pared celular tiene un trabajo irregular en la red de las microfibras de celulosa, las cuales están comprimidas en la segunda pared. La pared secundaria está compuesta por tres capas separativas y distantes S_1 (capa externa), S_2 (capa Intermedia) y S_3 (capa interna). La capa S_2 es la capa de mayor espesor y la más importante en determinar las propiedades mecánicas [20]. Una representación esquemática de una fibra lignocelulósica se muestra en la figura 2.

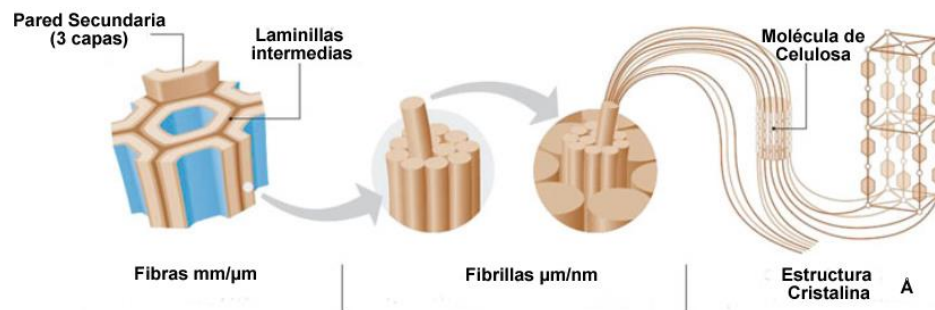


Figura 2: Estructura de las microfibrillas y celulosa in las paredes celulares de una planta [Zimmermann y col. [21]]

Estas paredes celulares difieren en su composición, siendo su porcentaje de celulosa/lignina y su orientación o ángulo espiral de las microfibras factores importantes de su composición [22]. El ángulo de espirales perteneciente a las espirales helicoidales de las microfibras de celulosa que forman con el eje de la fibra. El ángulo de espiral o el ángulo microfibrilar varia de una fibra vegetal a otra. Las propiedades mecánicas de esta fibra dependerán en su contenido de celulosa, ángulo microfibrilar y el grado de polimerización. El grado de polimerización dependerá en una parte de la planta la cual las fibras fueron obtenidas. Fibras con alto contenido de celulosa, alto grado de polimerización y un ángulo microfibrilar bajo exhiben una mayor fuerza de tracción y mayor módulo.

Las fibras celulósicas poseen regiones amorfas y cristalinas, con un alto grado de organización. El porcentaje de cristalinidad dependerá en el origen del vegetal. Algodón, lino, ramio, henequén y el árbol de plátanos poseen un alto grado de cristalinidad (65%-70%),

pero, la cristalinidad en la celulosa regenerada es tan solo del 35-40%. La progresiva eliminación de la región amorfa conllevará en un incremento de la cristalinidad hasta casi alcanzar el 100% de cristalinidad lo que conduciría a la obtención de nano whiskers.

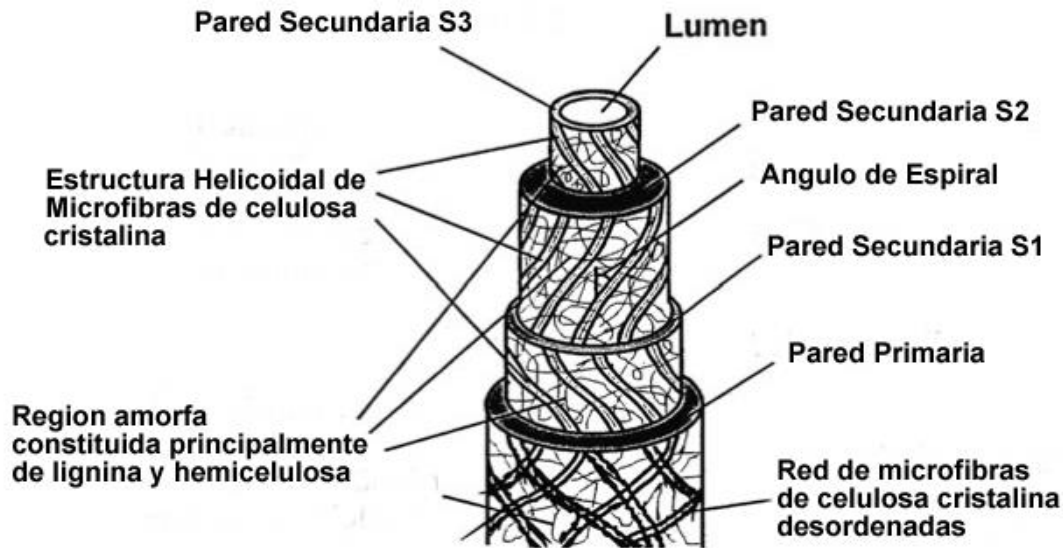


Figura 3: Constitución estructural de una fibra vegetal natural [20]

La cristalinidad de la celulosa resulta parcialmente de los enlaces de hidrógeno entre las cadenas celulósicas, pero también existe algunos enlaces de hidrógeno en la región amorfa, aunque la organización de dichos enlaces es baja [22]. Los mayores componentes de las fibras naturales son celulosos (α -celulosa), hemicelulosa, lignina, pectina y resinas.

Las fibras obtenidas de varias plantas se les denomina como fibras vegetales, estas “fibras vegetales” incluyen a las fibras del Bast, hojas y semillas/frutas. Las fibras de Bast consiste de un núcleo de madera rodeado por un vástago. Dentro del vástago, existe un número de fibras agrupadas, cada una conteniendo individuales fibras celulares o filamentos. Ejemplo de esto son el lino, jute, cáñamo, ramie y kenaf. Las propiedades de las fibras varían considerablemente dependiendo del diámetro de la fibra, estructura, grado de polimerización, estructura cristalina y la fuente de donde fue tomada de la planta, ya sea el vástago, hoja o semilla [23-24]. En la tabla 1 se presenta las fibras de origen vegetal más importantes.

Tabla 1: Mayores fuentes de fibra vegetal

Fuente vegetal	Origen
Abacá	Hoja
Bagazo	Hierba
Bambú	Hierba
Plátano	Vástago
Coco	Fruta
Algodón	Semilla
Curaua	Hoja
Palma datilera	Hoja
Lino	Vástago
Cáñamo	Vástago
Henequén	Hoja
Isora	Vástago
Jute	Vástago
Kapok	Fruta
Kenaf	Vástago
Palma de Aceite	Fruta
Piasava	Hoja
Piña	Hoja
Ramie	Vástago
Sisal	Hoja
Madera	Vástago

1.1.3 Celulosa a partir de fibras vegetales

Una sola fibra de todas las fibras vegetales consiste en múltiples células, estas células están formadas a base de microfibras de celulosa cristalina, la cual está conectada a una capa completa por lignina y hemicelulosa amorfas. La fortaleza de las fibras se incrementa al aumentar el contenido de celulosa y disminuyendo su ángulo espiral con respecto al eje de las fibras.

La celulosa no es plenamente cristalina, sin embargo, existen grandes regiones ordenadas las cuales se encuentran extensamente distribuidas por todo el material, estas regiones son llamadas cristalitas. Al material “enmarañado” que surge de la asociación lineal de estos componentes, es denominado microfibras, las cuales forman las unidades estructurales básicas de las paredes celulares de la planta. Nanocristales individuales de celulosa son producidos por la ruptura de las fibras de celulosa (figura 4), aislando las regiones cristalinas [25], los cuales están cubiertos con una vaina de poliglucosano para-cristalino rodeado de hemicelulosa.

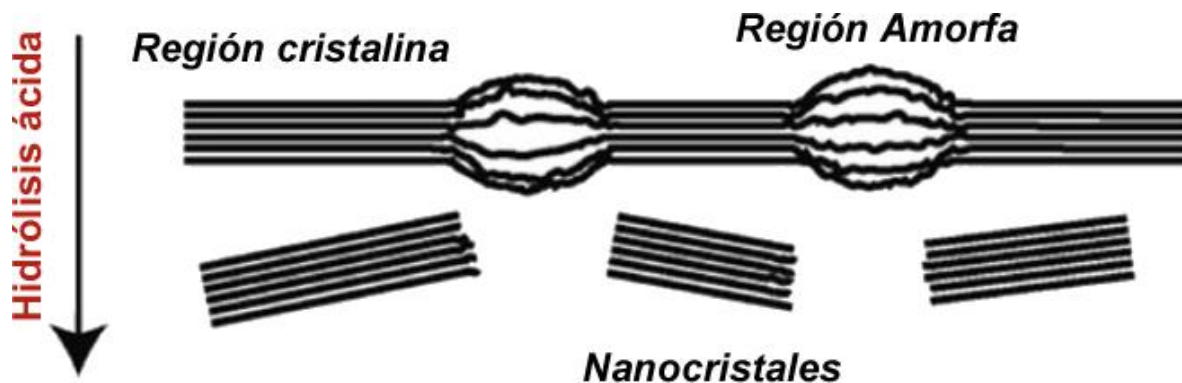


Figura 4: Hidrólisis ácida, Rompimiento de la zona desordenada (amorfos) y aislamiento de nanocristales [25].

En la mayoría de las fibras naturales, estas microfibras se orientan así mismas hacia el ángulo del eje de la fibra llamado “ángulo microfibril”. La celulosa existe en las paredes celulares de la planta, en la forma de hilos delgados con una longitud indefinida, tales hilos son microfibras de celulosa, que juegan un rol muy importante en las propiedades químicas, física y mecánicas de las fibras vegetales y la madera. La fibra elemental está formada por la asociación de muchas moléculas de celulosa, las cuales están unidas en longitudes repetidas a lo largo de sus cadenas. De esta manera, una hebra de cristalitas elementales está unidos por partes de las moléculas largas que llegan de un cristalito a la siguiente, a través de regiones de interenlace menor ordenadas. En años recientes se han realizado considerables investigaciones para aislar “nanofibras” de celulosa de plantas vegetales, debido a su gran área superficial la cual le proporciona una remarcable capacidad para el anclaje o liberación

de, grupos funcionales, moléculas absorbidas, iones, materiales catalíticos y “partículas nanométricas” de cualquier tipo [26-30].

1.2 Nanofibras de celulosa (CNF)

Las nanofibras de celulosa (CNF) son un material que en los últimos años ha captado la atención de la comunidad científica debido a sus interesantes propiedades tales como; gran resistencia a tracción, transparencia, posibilidad de modificación química, baja densidad, biodegradabilidad y alta disponibilidad. Las CNF son fibras de celulosa con un diámetro de partícula comprendido entre 3 y 300 nm. La producción de las CNF se basa en la desestructuración de las fibras, que son tanto madereras como provenientes de residuos agrícolas o forestales, plantas vegetales e incluso de papel reciclado.

Si bien la nanocelulosa es conocida desde principios de los años 80 [31], pero no es hasta años recientes que se incrementa el interés. Esto es debido al desarrollo de métodos de pretratamiento de las fibras que han facilitado la fabricación de las CNF a costos más moderados. El pretratamiento de las fibras para la producción de las nanofibras ha sido ampliamente estudiado con tal de disminuir la energía necesaria durante el proceso de desestructuración.

1.2.1 Propiedades de las CNF

Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas como anteriormente se había mencionado, dependerá de la fuente natural de donde provenga la celulosa, y generalmente determina varios factores tales como morfología, dimensiones geométricas, estructura cristalina, cristalinidad, anisotropía y defectos causados por su proceso de crecimiento. Anteriormente una hidrólisis ácida agresiva seguida de ultrasonificación de la celulosa I generaba una red de fibras con elementos débilmente unidos por puentes de hidrógeno, en la actualidad los métodos permiten que, las fibras conserven mejor sus propiedades mecánicas.

La CNF con alta cristalinidad poseen interesantes propiedades mecánicas, las cuales son aprovechadas para la aplicación de mezclas de composites. Su fuerza tensora es cercana a los 500 MPa, similar al aluminio. Su rigidez oscila entre 140-220 GPa, comparable con el Kevlar y mejor que la fibra de vidrio, siendo ambos implementados comercialmente como

refuerzo para plásticos. Nishino y col [32] han estudiado el módulo elástico E_l de las regiones cristalinas de la celulosa polimorfa en dirección paralela al eje de la cadena, con la finalidad de incorporar la celulosa a una matriz polimérica en la tabla 2 se presentan los módulos elásticos y la fuerza tensil de las propiedades mecánicas de CFN obtenidas de la pulpa de madera y plantas.

Tabla 2: Propiedades mecánicas de diferentes fuentes de Celulosa[32]

	Propiedades mecánicas de CNF obtenidas de diferentes fuentes	Módulo elástico en la dirección axial (GPa)	Módulo elástico en dirección Transversal (GPa)	Fuerza Tensil (Prueba Tensil Gpa)
	Pulpa de Madera	14-27	-	0.3-1.4
	Pulpa de Pantas	5-45	-	0.3-0.8
	MCC	25	-	-
CNF	Pulpa de Madera	50-100	18-50	-
	Pulpa de Plantas	57-105	-	-

Propiedades Térmicas

De acuerdo con Rebouillat y col [33], los nanoestructurados de celulosa tienen en su mayoría dos características térmicas principales. La aparición de la degradación química por exposición térmica y usualmente ocurre entre 300°C y 260°C para MCC secada en frío y CNF (producida vía hidrólisis ácida) respectivamente. En múltiples trabajos observaron que el coeficiente de la expansión térmica de materiales nanocompositos reforzados con CNF se mejoró en el sentido que el coeficiente de expansión térmica del nanoestructurados en dirección axial ~ 0.1 ppm/°K, valor similar para el cristal de cuarzo. Saurabh y col. [34] en su estudio realizaron la separación de las nanofibras de celulosa partiendo de fibras de bambú, por medio de una hidrólisis ácida, e implementando un análisis termogravimétrico se obtuvo información tanto las CNF como la pulpa, la pulpa blanqueada y las fibras crudas, demostrando una mayor resistencia térmica por parte de las CNF (tabla 3).

Tabla 3: Propiedades Térmicas en cada paso de tratamiento de las CNF [34].

Muestra	T _{Onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (%)
Fibras sin tratar	258.77	351.51	33.9
Pulpa	243.81	365.1	23.38
Pulpa Blanqueada	344.6	370.42	11.01
CNF	345.32	376.39	8.36

Propiedades de Membranas de filtración

Debido a la elevada superficie específica de las CNF, permite una gran interacción con otras sustancias. En los últimos años, una de las aplicaciones de las CNF que han suscitado un gran interés entre la comunidad científica ha sido las membranas activas. La fácil modificación de la superficie de las nanofibras junto con la elevada área superficial, la convierte en un excelente candidato para el desarrollo de membranas. Existen varios ejemplos de membranas bio-activas para la filtración, las membranas para el tratamiento de aguas, para la filtración de aire o la eliminación de olores [35].

Ma Burger y col. [36] presentaron un trabajo donde se demostró la viabilidad de utilizar membranas producidas mediante nanofibras de celulosa para la purificación de agua. Los resultados obtenidos, demostraron que mediante el uso de estas membranas es posible la eliminación o retención de un mayor flujo de bacterias presentes en el agua que las membranas comerciales actuales. Además, que, reportaron la eliminación simultáneamente de bacterias (*E. Coli*, y *B. diminuta*) y virus (*rotavirus*) por absorción de estas.

Dispositivos electrónicos

El desarrollo de nanopapeles a partir de CNF se presenta como una interesante alternativa en el campo de las películas para embalaje de alimento [37] debido a sus propiedades de barrera. Al igual que en el proceso de producción de papel, los nanopapeles son producidos mediante la filtración y posterior secado de una suspensión de CNF. Estos nanopapeles llegarían a ser implementados como soporte para la producción de dispositivos electrónicos flexibles,

películas conductoras para la producción de sensores, actuadores o materiales magnéticos [38].

En el estudio realizado por Hsieh [40] y col. reportaron el potencial uso de nanopapeles producidos con CNF como sustratos conductores de la electricidad para la elaboración de dispositivos electrónicos. En dicho estudio se llevó a cabo una comparación en la resistencia eléctrica de líneas conductoras de nanopartículas de plata en papeles producidos con microfibras y los producidos con nanofibras sin ningún tipo de recubrimiento. Los resultados arrojaron que los materiales producidos con CNF, como los mejores candidatos para ser implementados como sustrato para la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles, debido a su excelente conductividad eléctrica, poseyendo resistencias cercanas a 1.8Ω .

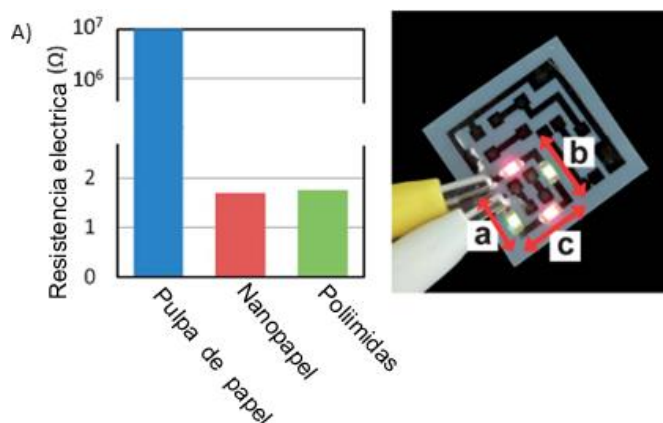


Figura 5: A) Resistencia eléctrica de líneas de plata sobre sustratos de pulpa de papel, nanopapel y poliamida, B) Circuito eléctrico de luces led sobre sustrato de nanopapel (CNF), a) circuito con tinta de oro, b) circuito con tinta de NP's de plata y c) circuito

Dispositivos de almacenamiento de energía

En la actualidad, existe una alta demanda de materiales para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía económicos, flexibles, ligeros y respetuosos con el medio ambiente. Con fin de resolver esta problemática, la investigación en este campo se encuentra actualmente en desarrollo. En el caso de baterías y supercapacitores, los polímeros conductores tales como el polipirrol, polianilina o el politiofeno son particularmente

interesantes. Pero en este sentido, el uso de las CNF como soporte se presenta como una alternativa interesante [41].

En el trabajo de Chun y col. [42], se estudió la producción de separadores ecológicos basados en CNF para el uso en baterías de iones de litio. Mediante el uso de la CNF se pretende solventar las limitaciones que los soporte macro/microfibras presentan, dichas limitaciones son principalmente el tamaño y distribución de poro, además las propiedades mecánicas del soporte producido. Mediante el uso de este tipo de soportes, se logró desarrollar exitosamente separadores para baterías de iones de litio con una mejora sustancial en la conductividad iónica, humectabilidad del electrolito y contracción térmica, en comparación con los separadores presentes actualmente en el mercado fabricados con polipropileno y polietileno.

1.2.2 Métodos de síntesis de las CNF

Síntesis de CNF por medio de Técnicas de Electrospinning

Electrospinning es una técnica simple y de bajo costo de proceso, la cual opera bajo el principio que una solución es estrujada e hilada a un alto voltaje, en presencia de un campo eléctrico alto. Una vez que el voltaje es lo suficientemente alto, un flujo cargado de materia se expulsa formando un lazo “loop” complejo en una trayectoria en espiral tridimensional. En ese momento el solvente se evapora mientras las nanofibras de celulosa se acumulan en el colector, para este proceso las fibras de celulosa tienen que estar

disueltas en un solvente, un solvente sería etilendiamina junto con una sal seleccionada de un grupo formado por tiocianato de potasio, yoduro de potasio y/o mezclas de estos, posteriormente todo el sistema es electro hilado, para así obtener las nanofibras de celulosa deseadas. El efecto de varios parámetros, incluido la fuerza del campo eléctrico, la distancia de la punta del colector, la velocidad de alimentación de la solución y la composición, se

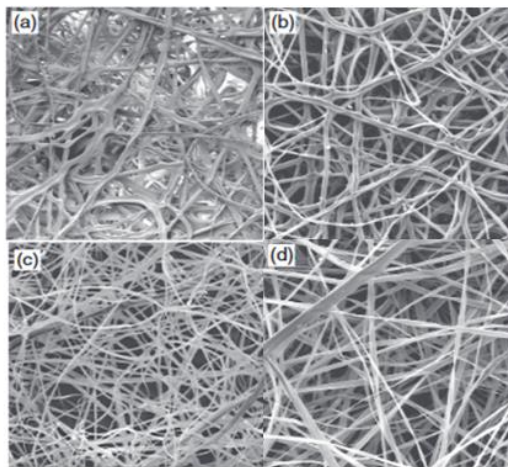


Figura 6: Imagen SEM demostrando el efecto en las fibras de la distancia del colector en la estructura de las CNF, a) 5, b) 7.5, c) 10 y d) 15 cm [43].

utilizan generalmente para modelar y anticipar algunas, características morfológicas de las fibras por medio de electro hilado [43].

Síntesis de CNF por medio de Hidrólisis ácida

Una suspensión estable de CNF se prepara por medio de una hidrólisis ácida. Para la hidrólisis ácida de una masa de celulosa, se implementan usualmente ácidos minerales como H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4 . La hidrólisis ácida permite aislar las nanofibras de las microfibras, además que las fibras poseen un alto grado de cristalinidad, debido a la remoción de la región amorfa de la celulosa “cruda”. En este método, permite la carga electronegativa superficial de las fibras de celulosa, por medio de la esterificación de los grupos hidroxilos por los iones sulfatos. El tiempo y temperatura para la reacción de hidrólisis, además de la concentración del ácido, son factores que juegan un papel determinante respecto a la morfología se refiere además de las dimensiones de las fibras obtenidas. Múltiples investigadores han implementado exitosamente este método, ya sea solo o en combinación con otros métodos, con el objetivo de obtener estructurados de celulosa en escala nanométrica, partiendo de diferentes fuentes naturales. La hidrólisis de la celulosa permite la desintegración de la estructura hierarquial originando nanofibras cristalinas o nanocristales, los cuales son usualmente referidos en la literatura como nanowiskers.

Un estudio basado en la hidrólisis ácida de la celulosa [44], la celulosa microcristalina fue tratada con ácido sulfúrico con una concentración del 63.5% (w/w) para poder aislar los nanowisker de celulosa con un rendimiento ente el 20-40%. En otro estudio [45] la cristalinidad de MCC tratada con HBr al 1.5 M y 2.5 M mostro un incremento significativo, debido a la degradación de los dominios amorfos de la celulosa, una alta cristalinidad en las fibras de celulosa permite una mayor estabilidad térmica.

Síntesis de CNF por medio de Hidrólisis alcalina.

Además de la hidrólisis ácida, la hidrólisis alcalina también es muy implementada, esta se concentra en la separación parcial de las fibras de celulosa de las paredes celulares y en el mejoramiento de las características físicas y químicas de la celulosa, particularmente su reactividad con otros agentes químicos. Estos tratamientos son usualmente llevados a cabo usando soluciones diluidas de $NaOH$ (1-10%) a baja o alta temperatura, y concentraciones

mayores del 10 % solo a bajas temperatura. NH_4OH y NH_3 anhídrido (gas o líquido) también son usados para activar los materiales orgánicos, particularmente en casos donde se incrementó la degradación hidrolítica debe ser superior. En otros casos donde solo se desea aislar las nanofibras, existen tratamientos con soluciones de peróxidos alcalinos, peróxido de ácido clorhídrico alcalino con 5 wt% y 18 % de hidróxido de potasio generaran fibras de un diámetro promedio entre 3 nm, y 5 nm [46].

Obtención de CNF por métodos mecánicos

Las nanofibras de celulosa son preparadas por medio de fuerzas mecánicas actuando en las microfibras de celulosa, induciendo un fenómeno de “cracking” focalizado, creando así un centro de tensión crítica en el material fibroso. Tan pronto como se inicia la interacción mecánica, surge una serie de transformaciones elementales como la formación macroradicales, su desarrollo de reacción y su estabilización a través de la recombinación [47]. Un método comúnmente aplicado para la obtención de CNF, involucra procedimientos de refinado convencional, sin embargo, este método posee algunas desventajas concernientes a la capacidad de retención de agua, la cual tiene a incrementarse durante el proceso de refinación además que el consumo de energía durante este proceso tiende a ser substancialmente alto. Otro método mecánico para la desintegración de las fibras de celulosa en estructuras de tamaño nanométrico es el machacamiento o “crushing”. Por medio del crushing la cristalinidad de los materiales celulósicos disminuye debido a la modificación de configuración que sufre aunado al incremento de la solubilidad de este polímero. Polímeros rígidos como la celulosa, pueden ser molidos en partículas de diámetros aproximados de 1-3 μm .

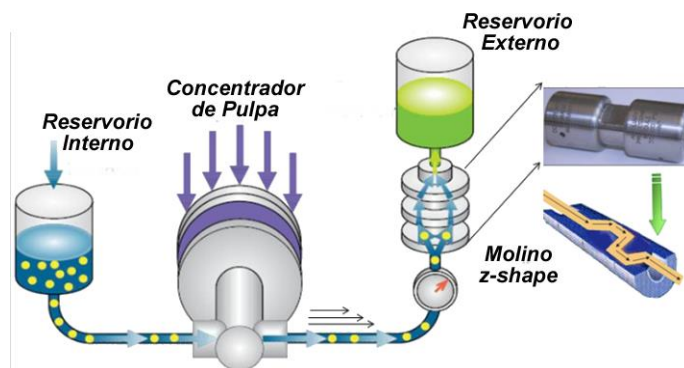


Figura 7: Sistema Microfluidizador de Mricofludics, para la obtención de NFC y posterior CNF. [48]

Para mejorar el procesado por crushing, a menudo es usado el método “cryocryshing” [49] el cual consiste en la inmersión de la celulosa hinchada con agua a nitrógeno líquido seguido de su molienda. Este método ha sido implementado exitosamente en la refinación de fibras de Kraft. Otro procedimiento mecánico involucra un método de homogenización en el cual la celulosa pasa a través de una boquilla pequeña a alta presión (20,000 psi). La alta presión, la alta velocidad y otras fuerzas generan en el fluido corrientes de corte, dichas corrientes de corte reducen las partículas a tamaños nanométricos. Este procedimiento está también influenciado por el grado de homogenización, y las nanofibras obtenidas poseen una red homogénea con un bajo grado de polimerización [50].

Sin embargo, es necesario explicar que los métodos mecánicos de desintegración de celulosa, para obtener fibras de tamaño nanométrico, son procedimientos con alto consumo energético; siendo esta la razón que se busquen métodos alternativos que adopten una postura amigable con el medio ambiente además de económica.

Síntesis de CNF por métodos Combinados.

Existen varios procesos en los cuales se involucra la generación de nanofibras de celulosa por medio de tratamientos mecano-químicos. Un grupo de investigadores de la universidad de Toronto lograron obtener nanofibras de celulosa [51] por medio de la combinación de un tratamiento mecánico y químico, el cual se trataron fibras de kenaf, partiendo de la extracción y blanqueado de la pulpa. Posteriormente se implementó una hidrólisis ácida con una concentración de H_2SO_4 al 20% a temperatura ambiente, luego fue neutralizada y pasada por un molino coloidal, la para fue lavada y nuevamente llevada a una hidrólisis ácida usando HCl dando como resultado nanofibras con longitudes cercanas a los 700 nm.

Actualmente se ha incrementado el interés en el desarrollo de un método que permita la conservación ambiental, alta eficiencia y bajo costo en la producción de las CNFs, uno de los caminos es el uso del 2,2,6,6-terametilpiperidina-1-fadical oxil (TEMPO) para llevar a cabo la oxidación selectiva de los grupos hidroxilos primarios a grupos carbonilos. Esta es una reacción que se lleva a cabo en condiciones “suaves” [52] (temperatura ambiente), llevándose a cabo en un medio alcalino, este proceso oxidativo genera pocos cambios morfológicos en la fibra, sin embargo, debido a la oxidación se crean en la superficie zonas

electronegativamente cargas, lo que propicia una separación de las fibras por medio de cargas electrostáticas, a su vez esto mismo, impide que las fibras tiendan a acomodarse (Figura 8).

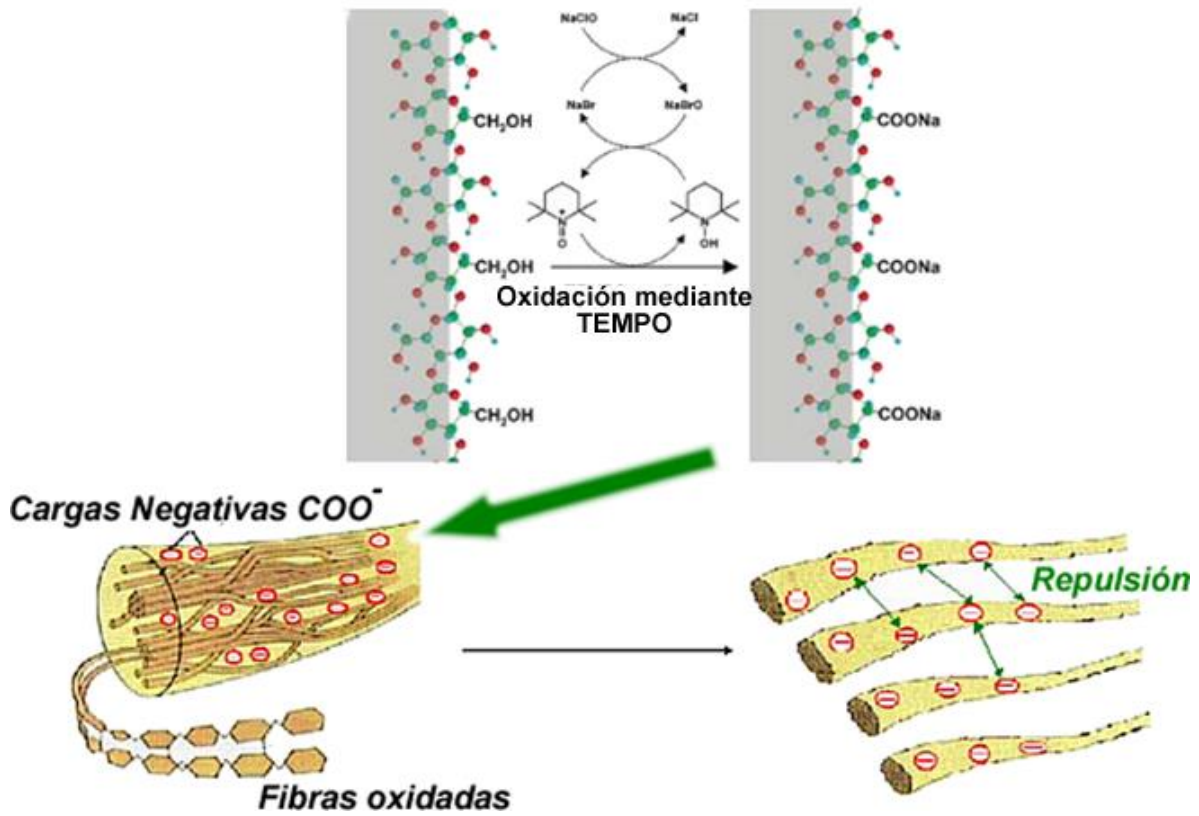


Figura 8: Proceso de TEMPO oxidación de las fibras de celulosa [52].

1.3 Nanoestructuras de plata

Por mucho tiempo se ha prestado atención a las nanopartículas (NPs) y nanoestructuras (NSs) metálicas, debido a su aplicación en los campos de optoelectrónica, magnetismo y en el desarrollo de catalizadores [53-56] solo por mencionar unos cuantos. Especialmente la plata, al ser un metal noble con una extraordinaria acción antibacteriana y su estrecha resonancia “Plasmón” ha inspirado diversos proyectos de investigación. Naturalmente, las propiedades de las nanoestructuras metálicas involucran su tamaño y forma. Por lo tanto, la síntesis de nanoestructuras metálicas con forma y/o medida específica es fundamental para la investigación de sus propiedades, por no hablar de la optimización para una aplicación práctica. Se han desarrollado una gran variedad de rutas de síntesis en sistemas acuosos y no hidrolíticos, estos enfoques incluyen foto química [55], termoquímica [56], química húmeda [57], bioquímica [58] y electroquímica [59].

1.3.1 Propiedades de los nanoestructurados de plata

Resonancia superficial “Plasmón”

Un metal puede ser visto como una piscina de electrones (plasma) rodeada por paredes de iones positivos. Los electrones de un metal ocupan su respectiva banda de valencia, mientras la banda de conducción permanece vacía. Como la interface entre un nanoestructurado metálico y un material dieléctrico (insulador) al ser irradiado con radiación electromagnética, el campo eléctrico del componente irradiado, causa una oscilación coherente cuantificada de los electrones de la banda de conducción (referida como superficie plasmón). La carga de separación asociado con los desplazamientos de la nube electrónica del núcleo iónico más pesado, resulta en la recuperación de fuerzas que crean una oscilación dipolo (Figura 9); cuando los electrones son polarizados de tal manera cuando se excluye el campo eléctrico del interior metálico. Cuando la frecuencia de oscilación dipolo coincide con la radiación incidente, ocurre la “resonancia” y la oscilación dipolo absorbe el máximo de energías. Cuando una nanopartícula metálica (MNP) que es menor que la longitud de onda de la radiación incidente, a este fenómeno se le denomina como resonancia Plasmon localizada (LSPR) [60-63].

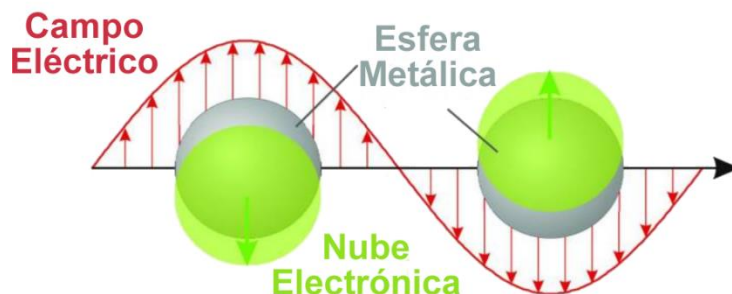


Figura 9: Efecto de Oscilación Plasmón para una nanopartícula esférica.

Los sistemas de los electrones desplazados con los campos restaurados de la MNP son cualitativamente vistos como un oscilador armónico simple. Tal representación significa que, la energía de oscilación dipolo es eventualmente “amortiguada” por la sobre radiación (Scattering) o por la formación del par electrón-hueco, por lo tanto, limitando la amplitud del LSPR y definido su espectro de ancho de banda: a mayor sea el amortiguamiento, mayor será el ancho de banda [64]. LSPR es la piedra angular de estas propiedades ópticas tan interesantes observadas en metales a nanoescala, además está asociado con una gran mejora en la óptica del metal en la sección transversal. Además, el efecto LSPR intensifica el campo eléctrico local, creando “hot spots” donde señales espectroscópicas tales como la dispersión Raman y señales de luminiscencia se amplifican [61,65]. Las propiedades espectrales del LSPR como son el máximo pico de absorción (λ_{\max}), cantidad de picos y ancho de banda, son funciones relacionadas plenamente con el tamaño de la nanopartícula, morfología, composición, constante dieléctrica, y la separación inter-particular. [59,60,65-67].

Propiedades arraigadas por el tamaño de NPs

Para las nanopartículas metálicas de forma esféricas de dimensiones mucho mejores que la longitud de onda de la luz incidente (<20 nm), el campo electromagnético es capaz de polarizarse de manera homogénea en toda la nanopartícula: todos los electrones superficiales “detectar la onda electromagnética incidente y son polarizados simultáneamente, resultando en un puro oscilador dipolo, el cual da señal caracterizada por un afilado pico en su espectro de absorción. Mayormente las nanopartículas de oro y plata son aquella cuya resonancia toma

parte dentro del espectro visible; las nanopartículas de oro con un diámetro aproximado de 20 nm aparecen cercano al rojo, con una señal máxima de ~ 700 nm, mientras que las nanopartículas de plata del mismo tamaño aparecen en el amarillo ~ 600 nm.

Para nanopartículas mayores a ($d \geq 20$ nm) la aproximación dipolo se convierte en inaplicable, debido a que el campo electromagnético no es polarizado homogéneamente, los electrones en la superficie sufren un retardo en su activación, lo que culmina en modos oscilatorios de alto orden. MNPs mayores poseen espectros de absorción con múltiples picos, el pico generado por el LSPR dipolar es de menor tamaño y más ancho, debido al amortiguamiento de la radiación [66].

Efecto de la morfología

La respuesta del espectro del LSPR está basada en si el campo electromagnético que incide sobre el material induce una polarización homogénea sobre toda la MNP o no. La homogeneidad de la polarización dependerá de aspectos geométricos de las MNP tales como su simetría, número de vértices y sus ángulos, y número de facetos; todos estos factores y más, influyen en la señal generada por las MNP. Para pequeñas MNP de forma esférica, el campo electromagnético polariza las MNP homogéneamente, por ende, el espectro de absorción generado solo poseerá un pico afilado, correspondiente a un solo modo oscilación dipolar homogénea. Como se mencionó anteriormente la simetría de las MNP está relacionada directamente con la señal originada, el número de picos se incrementarán junto con los modos de oscilación (dipolo y multipolo) como se muestra en la figura 10.

Modos multipolares no solo aparecen a frecuencias mayores a aquellos de modos dipolares, sino que, también al ser irradiados por una energía electromagnética generan un campo eléctrico el cual cambia de modo dipolar a valores de bajas frecuencias [59,65,66]. Se ha observado que un corte en los filos de las Ag NPs causa un corrimiento hacia el azul en el pico máximo del LSPR, mientras que al incrementarse vértices

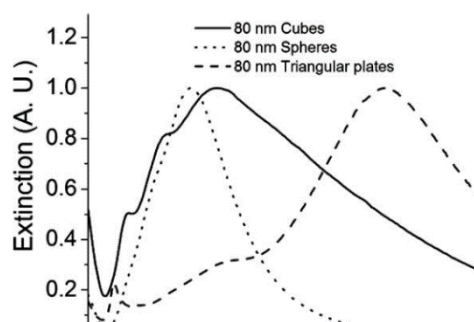


Figura 10: Espectro UV-Vis de las señales de absorción de cubos, esferas y triángulos planos de NPs de Ag [66].

afilados tales como son los cubos o estrellas dodecaédricas están relacionadas con el número de resonancia.

Además de un ensanchamiento de la señal y un marcado corrimiento hacia el rojo, este corrimiento hacia el rojo es significativo y es atribuido al alto grado de separación de carga en los vértices afilados de las nanoestructuras, dicha separación de carga decrece la energía de oscilación. Como consecuencia de la concentración de cargas en los vértices afilados, el campo eléctrico dipolar es mejorado enormemente en estas regiones (figura 11); para MNP asimétricas los bordes afilados están asociados con un mejoramiento en la señal espectroscópica incluso mejor que las MNP simétricas este efecto es llamado “lightnin rod”. Este efecto es aprovechado para crear “hot spots”, regiones altamente eficientes para las aplicaciones de sensores [68]. Un aspecto útil de implementar la anisotropía de las MNP recae en el hecho que el fenómeno LSPR puede ser afinado por el cambio de geometría sin sacrificar las propiedades del ancho de banda debido al cambio de tamaño. Nanopartículas anisotrópicas tienen su LSPR ajustado en el infrarrojo cercano (NIR) donde las biomoléculas son estudiadas por medio de espectroscopía, en su ambiente nativo, con mínimo ruido de componentes biológicos [69].

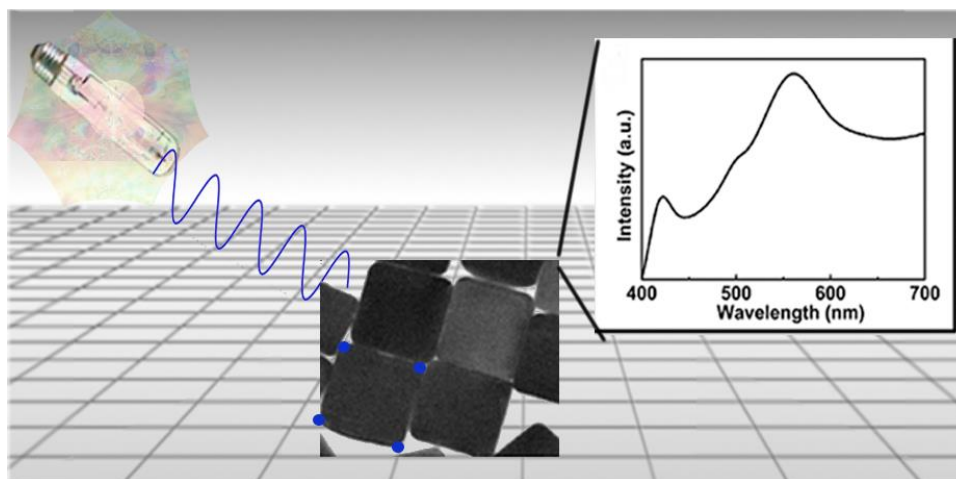


Figura 11: Efecto de la concentración de cargas en Nanocubos de plata.

Efectos en la composición

Un efecto del LSPR afinado es también posible por el uso de nanoestructurados formados por aleaciones metálicas. La plata es combinada con otro metal por medio de un proceso de síntesis, el cual produce un core/Shell o una aleación bimetalica. Compuestos de plata/oro (Ag/Au) son de particular interés debido a sus intensos picos de resonancia que son producidos por la reducción simultanea de los iones de Au y Ag en una solución acuosa.

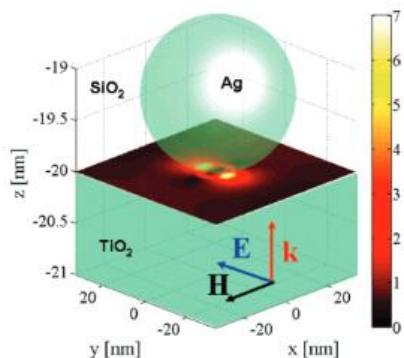


Figura 12: Amplitud del campo cercano, sustrato de TiO_2 con interfase de NPs de Ag y SiO_2

Mientras que, la mezcla de nanopartículas puras de Au y Ag exhiben dos picos separados por el efecto LSPR, una aleación de nanopartículas solo exhibe un pico del LSPR el cual aparece entre los valores de λ_{max} de cada especie y en función de la concentración de cada metal el pico sufrirá corrimiento hacia el azul o rojo [70]. Estudios teóricos han mostrado que composites nanoestructurados con nanoshells de Ag exhiben propiedades ópticas superiores comparado con nanoshells de Au. Awasu y col [71] sintetizaron un complejo formado por TiO_2 -Ag/ SiO_2 (Figura 12), y demostraron que la actividad fotocatalítica del TiO_2 es enormemente mejorada por la asistencia del LSPR de las nanopartículas de plata.

Recientemente estructura de haluros de Ag/AgX han sido implementadas en co-catálisis para mejorar la actividad fotocatalítica de semiconductores debido a la propiedad especial de las NPs de Ag. Elahifard y col [72] prepararon una apatita cubierta de Ag/AgBr/ TiO_2 para implementarse en fotocátalisis, no es de extrañar que dicha muestra presentara una significativamente alta actividad fotocatalítica en la erradicación de bacterias bajo luz visible. Hu y colaboradores [73] demostraron que la introducción de Ag/AgBr en TiO_2 mejoro la actividad fotocatalítica, el resultado de su experimentación demostró la degradación de “azocompuestos” y la destrucción de bacterias bajo luz visible.

1.3.2 Síntesis de nanoestructurados de plata

Las propiedades foto-físicas de los nanoestructurados de plata son ajustadas por medio de una selección del proceso de síntesis, y la optimización de sus parámetros (Eficiencia, reproducibilidad, control del tamaño, forma, cristalinidad y composición) de las nanopartículas resultantes serán en función de la aplicación deseada [74]. Las AgNPs son implementadas en la mayoría de los Biosensores y sistemas de electrodos, partiendo de una dispersión coloidal o inmovilizados sobre un substrato sólido. A continuación, se mostrarán los procesos de síntesis mayormente usados en la síntesis de nanoestructurados de plata.

Síntesis de una dispersión coloidal de Nanopartículas de plata.

El enfoque general de la síntesis de AgNPs está basada en la reducción controlada de los iones de Ag^+ de alguna especie precursora argenta en Ag elemental; un clúster de átomos de plata sirve como nucleólo, el cual brinda el soporte para el subsecuente crecimiento de nanopartículas (Figura 13). Generalmente hablando, las nanopartículas son termodinámicamente inestables debido a su alta energía superficial, debido a esto las nanopartículas tienden a crecer o aglomerarse, lo que supone un reto en su proceso de síntesis para sobre llevar este inconveniente, se incorpora un agente estabilizador.

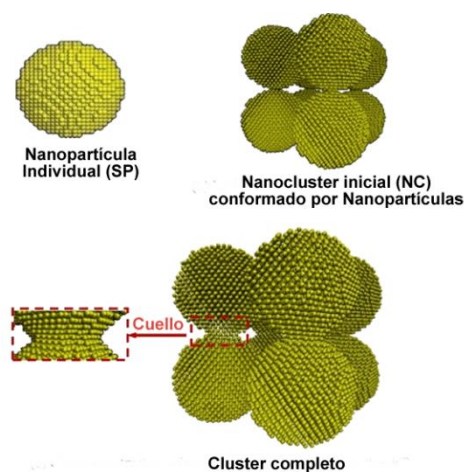


Figura 13: Clúster inicial y formación de nanoestructurados [75].

Estos agentes estabilizadores están divididos basados en función de mecanismo: Estabilización electrostática y estabilizadores esteáricos. La estabilización electrostática recae en la repulsión mutua de las cargas asociadas con las nanopartículas formada, esto para prevenir su aglomeración. Por otro lado, el estabilizador esteárico está basado en limitar la difusión del crecimiento de las especies sobre la superficie de las nanopartículas, esto es implementando una capa polimérica absorbente que actúa como una barrera física para evitar el crecimiento. La limitación de difusión de crecimiento permite la síntesis de nanopartículas altamente monodispersas, el tamaño final de las nanopartículas, su morfología y monodispersidad son controlados por la manipulación del proceso reductivo, el porcentaje

inicial de nucleación y su subsecuente crecimiento; son factores que demuestran ser influenciados por varios parámetros tales como la fuerza del agente reductor, la concentración de los reactantes, pH, temperatura de reacción y el agente estabilizante [76]. La fuerza del agente reductor ha mostrado un efecto directo en el tamaño de las nanopartículas, al afectar el porcentaje de reducción; la fuerza de los agentes reductores mejora enormemente la reducción de Ag, teniendo como resultado nanopartículas más pequeñas [76,77].

La elección del agente estabilizador no solo está centrada en evitar la aglomeración de las nanopartículas, sino además juega un papel importante en la determinación del tamaño, forma y otras propiedades inherentes a las nanopartículas, tales como: solubilidad, reactividad y biocompatibilidad. En casos particulares, el agente estabilizador actúa como agente reductor, permitiendo de esta forma procesos de síntesis de un solo paso, algunos ejemplos incluyen el derivado del Tiol, anilinas, surfactantes, polímeros como polivinilpirilidona (PVP), poli acrilatos y poli acrilamida (PAM) [78]. Los métodos para la producción de dispersiones coloidales de AgNPs, son agrupadas acorde al tipo de agente reductor, ya sea por métodos de química húmeda, física o biológicos.

Química Húmeda

Esta es una de las rutas de síntesis más implementadas para la preparación de nanoestructurados de plata. La reducción de especies precursoras de plata es llevada a cabo usando agentes reductores fuertes algunos son Borohidruro de Sodio y la hidracina, aunque también existen agentes débiles como la glucosa, citrato de sodio, dimetilformamida, ácido ascórbico, alcoholes y polioles [78]. El método de reducción por citrato es simple y es un enfoque rápido para la síntesis de coloides conformados por Ag, al ser una técnica relativamente sencilla, que se realiza en cualquier laboratorio, el citrato no solo actúa como agente reductor sino también como agente estabilizador. Se producen nanopartículas de plata, partiendo de una solución de AgNO_3 a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y citrato de sodio, este es un método sencillo, sin embargo, produce nanopartículas con una amplia distribución de tamaño (20-600 nm) además de constar con diferentes formas (poliedros y nanoplatos) [79]. El citrato tiene una actividad de reducción dependiente del pH, en otras palabras, la modificación del pH permita controlar el tamaño y/o forma de las nanopartículas sintetizadas. El efecto del pH en la forma

de las nanopartículas tiene lugar en los rangos de 5.7-11.1; múltiples investigaciones han demostrado que a pH alto las formas predominantes son las esféricas y “rods”, mientras que a pH menores las formas más usuales son las triangulares y poligonales [80].

Se observó que la adición directa de NaOH en el proceso de síntesis de nanoalambres de Ag era el componente clave para el control del crecimiento de estos nanoestructurados, ya que en función de la concentración de los iones del hidróxido se controla el crecimiento de los nanoalambres [81]. A pesar de que la reducción por medio del citrato facilita mucho el proceso, algunas veces ciertos agentes estabilizadores son añadidos a la reacción para influir de forma directa en el crecimiento y forma de nanoestructurados. Zhou y col [82] reportaron un enfoque relacionado con un surfactante asistente en la síntesis de nanorods de Ag y nanowires en una solución de AgNO_3 , dicha solución fue reducida por citrato de tri-sodio en presencia del surfactante anicónico ácido dodecilbenceno (DBS) como agente estabilizador. Las concentraciones del citrato de tri-sodio y el DBS demostraron tener un papel particular determinando el tamaño final y morfología de las nanopartículas formadas. Una concentración de citrato de tri-sodio del 2.4 mM y una concentración de DBS a 1 mM producen nanowires y nanorods de longitudes cercanas a 2-8 μm y 150 nm -2.5 μm respectivamente. El efecto de la concentración del citrato como agente estabilizador fue investigado por Henglein y col [83], quienes determinaron que un rango óptimo de concentración es 1×10^{-4} - 5×10^{-4} M, este rango permite la formación de nanopartículas esféricas de plata con una buena distribución de tamaño y mínimas imperfecciones.

Otra técnica muy versátil para la formación de una gran diversidad de nanoestructurados de plata es el proceso químico por medio de polioles. Polioles como el etilen glicol tiene una doble función, tanto como agente reductor como estabilizador, su fuerza reductora es codependiente de la temperatura, esto significa que la temperatura brinda un control sobre el proceso de nucleación y el crecimiento de los nano estructurados, esto da como resultado, una síntesis en la cual su morfología final y propiedades podrán ser controladas en función de la aplicación [84].

Las morfologías más usuales obtenidas por medio de los polioles son dodecaedros, estructuras cubicas, piramidales y pentagonales [85], sin embargo, por medio de la

manipulación de las condiciones de reacción, forzando el crecimiento por medio de una “semilla” ha sido posible la obtención de diferentes morfologías [86-87].

El uso de PVP demostró permitir la formación de nanoestructurados de plata con excelente estabilidad, calidad, tamaño y forma, además de monodispersidad, además tiende a formar facetos cristalográficos, estos permiten un crecimiento anisotrópico de los nanoestructurados [88]. Ha sido reportado exitosamente la síntesis de control de “forma” por medio del crecimiento por incrustación de una “semilla”, esta semilla de una forma específica propicia la formación de nanoestructurados semejantes; además de ser un método de “Soft-Templating”, suelen implementarse la adición de surfactantes alifáticos, los cuales tienen la función de formación de micelas que actúan como “nano-reactores” en la solución. La incorporación de estos nano-reactores catalizan la formación de nanoestructurados, aunado a que confina el crecimiento a un tamaño “controlado” y morfología, la cual dependerá de la estructura del Soft-templado (la semilla), además de condiciones de síntesis tales como el tipo y concentración del precursor el agente estabilizador implementados, tiempo de reducción y la temperatura. Varias formas son producidas implementando el crecimiento “Soft-Template” dichas formas son: Nanoplatos, dendritas, esferas huecas, nanowires y nanorods, algunos ejemplos de “soft templates” CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y el sistema AOT ((2-etilhexil) Sulfosuccinato Sódico) /isooctano/agua [89-91].

2 METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

La investigación se orientó a un proceso de síntesis que fuera amigable al medio ambiente, aunado a un bajo costo, por medio de un diagrama de flujo se presenta la metodología implementada en la presente investigación (Figura 14). Partiendo de α -celulosa como fuente de las fibras, esto con la finalidad de tener un material prístino y homogéneo. En el capítulo anterior se discutió que las propiedades de las fibras naturales variaran en función de la procedencia de la celulosa (especie vegetal) y el proceso implementado; al utilizar α -celulosa marca Sigma Aldrich se eliminan dichas variantes. Con lo anterior las propiedades de las películas estarán determinadas principalmente por las propiedades que les impartan los nanoestructurados de Ag, tamaño de las fibras, distribución de nanoestructurados, etc. Se implemento el proceso de síntesis suave en función de determinar la ruta más viable en la incorporación de la plata en las CNF.

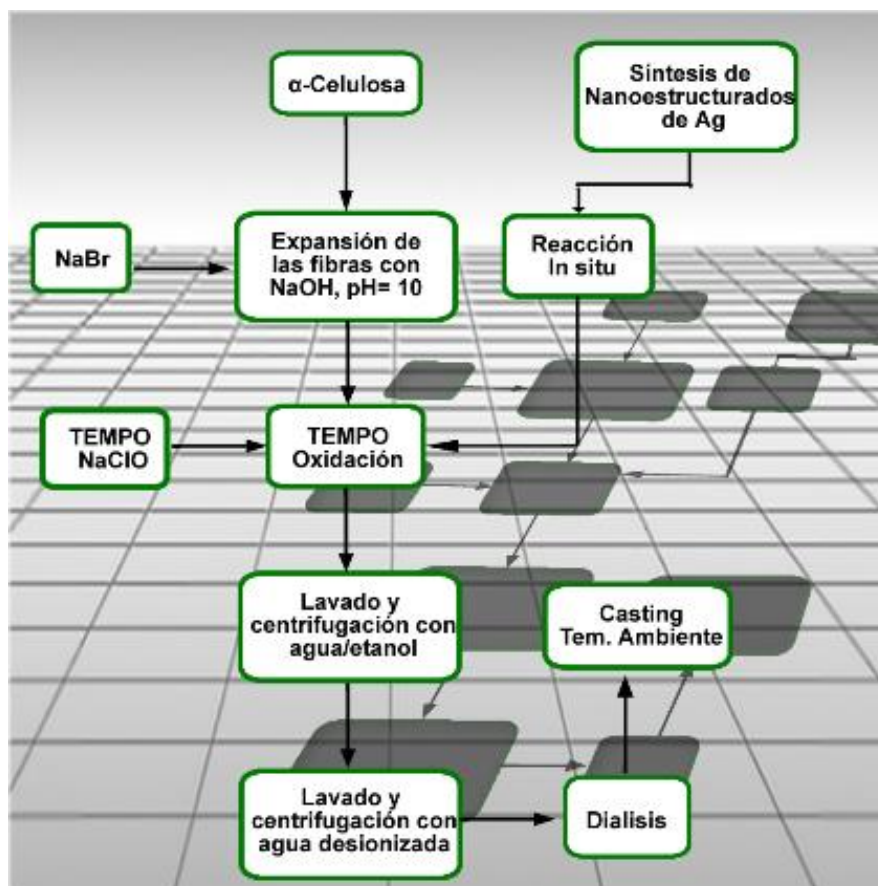


Figura 14: Diagrama de flujo empleado para la síntesis de CNFs y la formación de nanoestructurados de plata.

2.1 Materiales

Se utilizó α -celulosa (con un tamaño promedio de partícula 50 μm) marca Sigma Aldrich. Para la formación de los nanoestructurados de plata se utilizó AgNO_3 , para el proceso oxidativo de las fibras fue necesario utilizar Bromuro de Sodio (99%) junto al catalizador 2,2,6,6-Tetrametilpiperidine 1-Oxyl, el iniciador fue Hipoclorito de Sodio manteniendo el pH en 10 con apoyo de NaOH, la tabla 4 se resumen los reactivos usados.

Tabla 4: Reactivos empleados para la síntesis.

Nombre	Características	Marca
α -celulosa	Tamaño prom. 50 μm	Sigma Aldrich
2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl, TEMPO	Pureza (98.9%)	Sigma Aldrich
Bromuro de Sodio (NaBr)	Pureza (99%)	Fermond
Hipoclorito de Sodio (NaOCl)	Pureza (10-15%)	Sigma Aldrich
Hidróxido de Sodio (NaOH)	Pureza (99%)	Fermond
Nitrato de plata (AgNO_3)	Pureza (99.9%)	Fermond

2.2 Síntesis de CNF e incorporación de Ag ruta *in situ*

En múltiples trabajos, la incorporación de nanoestructuados metálicos en la matriz de celulosa siempre son llevados a cabo posterior a la oxidación. En este trabajo la incorporación de los compuestos nanoestructurados se realizó *in situ* durante la oxidación de las fibras. Para la oxidación de las fibras fue implementada la metodología de Saito Tsuguyuki [95] sin embargo, se realizó una variante para desarrollar de forma *in situ* los nanoestructurados metálicos. Se suspende 1 gramo de α -celulosa en 100 mL de agua desionizada, añadiendo en una relación 1:0.1 de Bromuro de Sodio, y 16 mg de TEMPO, la suspensión es colocada en agitación y se ajusta el pH a 10 añadiendo NaOH 1 mol. La celulosa al encontrarse en un medio alcalino se hincha, formando una “dispersión” de coloración lechosa (Figura 15).

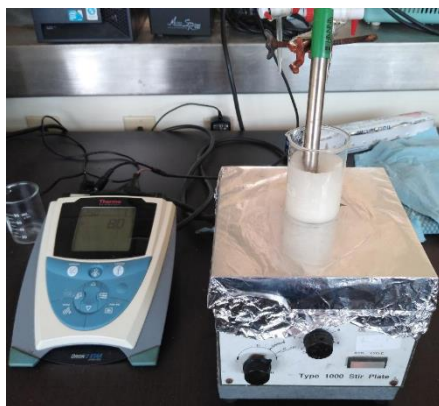


Figura 15: Suspensión de α -Celulosa.

Posteriormente se disuelve nitrato de plata en agua, y es incorporado a la suspensión con α -celulosa. Se toma un volumen de 10 mL de Hipoclorito de sodio y se añade manteniendo el pH, posteriormente es agregada la solución de nitrato de plata. La reacción inicia cuando el hipoclorito de sodio es incorporado, y es necesario añadir constantemente NaOH para mantener el pH en 10. Se observa un cambio en la coloración de la solución llegando a un amarillo claro tal y como se aprecia en la figura 16.

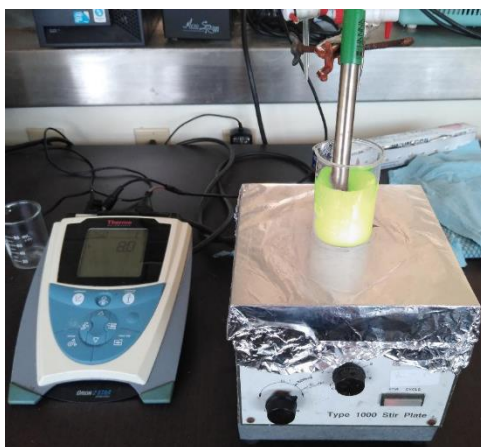


Figura 16: Cambio de coloración amarillo verdoso.

El cambio de coloración es originado por la formación de nanoestructurados de plata, debido a la coloración se ha reportado que posee una morfología esférica [66] puesto que este tipo

de nanoestructurado al interactuar con la luz, este la refleja de color amarilla, además, que la presencia del cloro realza dicha coloración. Al incrementar la concentración de plata durante la reacción, la suspensión se torna de color amarillo intenso. Una vez estabilizado el pH, la solución se mantiene en agitación por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo la solución cambia de coloración, pasa de un amarillo claro a un color lila-morado, el cambio de coloración es un indicativo que los nanoestructurados de plata se han formado (Figura 17), de misma forma que, con la coloración amarilla, la intensidad de color lila-morado será más intensa (oscura) con forme sea mayor el contenido de plata [74].

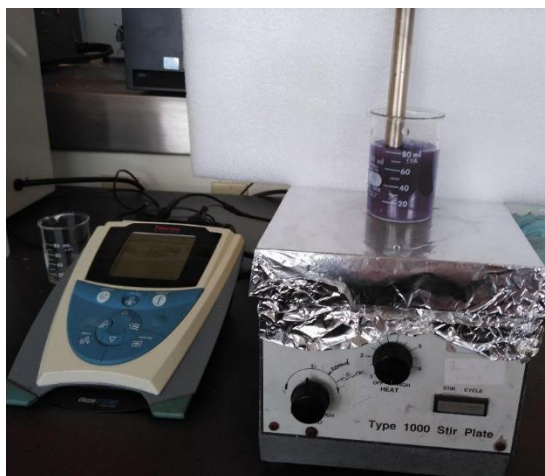


Figura 17: Coloración final de la suspensión (20 wt% Ag/AgCl).

La suspensión se lava por medio de centrifugación con una solución de agua/etanol 2:1, en un segundo lavado la suspensión, se lava con agua desionizada obteniendo un líquido con mayor densidad. El procedimiento se aplica de igual forma para preparar todos los materiales, varía únicamente la coloración de la solución haciéndose más intenso el color violeta conforme se incrementa el contenido de. Para la remoción efectiva de los iones de sodio presentes en la solución, esta es llevada a diálisis, este proceso consiste en colocar la suspensión en una membrana semipermeable que permite que los iones suspendidos en la celulosa pasen a través de la membrana al fluido externo (agua) impidiendo su reingreso tal y como se muestra en la figura 18, de esta manera todas las suspensiones fueron tratadas por

un periodo de tiempo de 4 horas, con una temperatura de 35 °C, esto con la finalidad de propiciar la migración de los iones hacia el medio externo.



Figura 18: Proceso de Diálisis.

Las películas fueron preparadas vía casting tomando 2 mL de solución en una charola de 4 cm de diámetro, dejando secar por 24 h a temperatura ambiente, en la figura 19 se observa las películas, y el gradual incremento en la coloración.



Figura 19: CNF Films CNF-Ag/AgCl.

Por medio de difracción de rayos X se obtuvo información relevante respecto a la cristalinidad de las nanofibras y como esta fue cambiando con respecto al wt% de Ag, además de conocer la estructura cristalina de los estructurados de AgCl.

La Implementación de la ecuación Debye-Scherrer determino el tamaño promedio del grano:

$$\tau = \frac{K\lambda}{BCos(\theta)} \dots\dots\dots (ec. 1)$$

Donde τ es el tamaño promedio del grano, K es un factor de forma con valor de 1 (utilizando el tratamiento generalizado de Stokes y Wilson), λ es la longitud de onda emitida por el instrumento, B es el ancho medio del pico máximo, y Θ es el valor del ángulo de difracción.

2.3 Caracterización de las películas

La caracterización de los films se llevó a cabo para la determinación química, propiedades cristalográficas (estructura, tamaño de los nanoestructurados de Ag y fibras), electroquímicas y ópticas.

2.3.1 Análisis FTIR (Fourier Transformed Infrared)

El análisis fue realizado en un equipo marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, utilizando una longitud de onda entre los rangos de $4000-600\text{ cm}^{-1}$ en modo ATR (attenuated total reflectance) con punta de diamante con 12 escaneos por muestra utilizando una resolución de 0.25 cm^{-1} .



Figura 20: Espectrómetro FTIR Perkin Elmer.

2.3.2 Análisis cristalográfico

El análisis cristalográfico fue realizado por medio de un Siemens/Bruker D5000 X-ray, con un ánodo de cobre que genera una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, con la finalidad de determinar el tamaño y la estructura tridimensional de las NPs de Ag (geometría) al igual que el grado de cristalinidad de las CNF.



Figura 21: Difractómetro Siemens/Bruker D5000.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental

Por medio de la microscopía electrónica de barrido es posible obtener la morfología de los Películas, debido a que este material es un semiconductor no requiere tratamiento previo. El análisis elemental brinda información respecto a la distribución de los elementos presentes en la muestra, así como la distribución de estos. Ambos análisis fueron obtenidos por un microscopio electrónico de barrido marca Carl-Zeiss modelo EVO MA-15.



Figura 22: Microscopio electrónico de barrido Carl-Ziess modelo EVO MA-15.

2.3.4 Espectroscopia Raman

Esta técnica espectroscópica es una técnica fotónica de alta resolución, que permite obtener información química y estructural de los materiales, permitiendo su identificación. Esta técnica se realiza directamente sobre las películas sin necesidad de preparación previa. Este análisis se llevó a cabo en un Espectrómetro de Raman marca Raman dilor labraman II, laser de HE-Ne (632.8 nm) Resolución 1 cm^{-1}

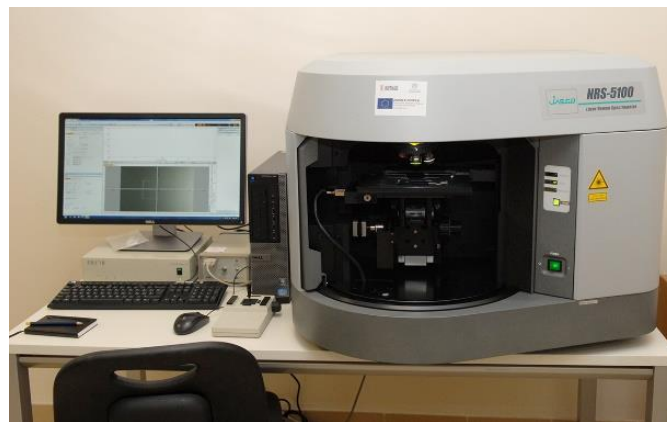


Figura 23: Espectrómetro Raman.

2.3.5 Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa

Esta técnica proporciona información sobre el entorno de las especies, al presentar transiciones de niveles moleculares por energías del orden de la región UV y la región visible. El fundamento teórico es que para los semiconductores ocurren dos tipos de transiciones electrónicas en la banda prohibida, las de tipo indirecto y directo, en ambas transiciones, un fotón es absorbido por un electro en la banda de valencia atravesando la banda prohibida, para pasar a la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red cambiando el vector de onda. Esta técnica es implementada en la determinación del ancho de banda prohibida de materiales semiconductores. El análisis fue realizado por un Espectrofotómetro UV-vis Cary Scann 600.



Figura 24: Espectrómetro UV-vis Reflectancia.

2.3.6 Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Para analizar la conductividad de las películas y su capacidad de almacenamiento de energía fueron sometidos a Impedancia electroquímica. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de la corrosión de materiales, por medio de perturbaciones eléctricas con un barrido a diferentes frecuencias, estas perturbaciones generar una reacción electroquímica en el sistema, esta perturbación es plasmada en un diagrama de Nyquist, de dicho diagrama es posible obtener los parámetros de Resistencia de transferencia de carga (R_p), la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s), y del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia electroquímica (C_p), Este estudio fue realizado en

un Potenciostato Gill AC; es sistema de trabajo fue realizado por medio de dos placas de cobre las cuales actuaron como colectores, estas estaban cubiertas por los películas y se utilizó un filtro de papel como material dieléctrico, el cual estaba impregnado con una gota de KOH 1.0 M como electrolito (Figura 25).

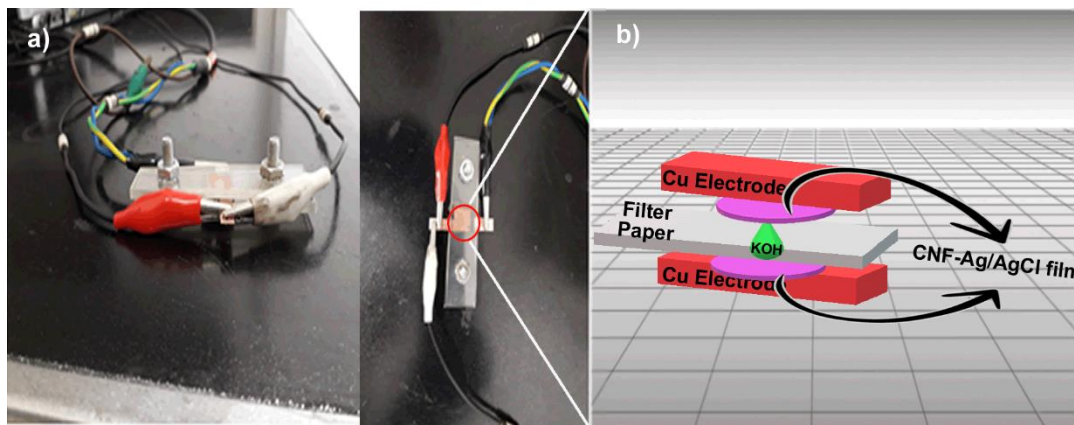


Figura 25: Sistema de trabajo celda seca.

2.3.7 Titulación conductimétrica

La conductancia de una solución, es la medida del flujo de corriente resultante de la aplicación de una fuerza eléctrica determinada, y depende directamente del número de partículas cargadas que contiene. Todos los iones contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente transportada por cada especie está determinada por su concentración relativa y su movilidad inherente al medio. En una solución de CNFs TEMPO-oxidadas los iones contribuyentes al proceso de conducción serían los grupos oxidados, de tal manera que, una mayor conductancia indica un mayor grado de oxidación. De esta manera de forma experimental se estableció la siguiente ecuación [155].

$$DO = \frac{162+C+(V_2-V_1)}{m-36*C*(V_2-V_1)} * 100 \dots\dots\dots (ec.2)$$

Donde C es la concentración del NaOH, V_1 y V_2 son el volumen de NaOH, y m es el peso de la celulosa.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Titulación conductimétrica de CNF y grado de oxidación

El grado de oxidación DO es expresado como la relación entre la cantidad de grupos oxidados hidroximetil y el total de grupos no oxidados hidroximetil, y fue determinado por medio de la titulación conductimétrica. Se tomo un volumen de 100 mL de solución de CNF con una concentración de 2.5 g/lit, a la cual fue añadido ácido clorhídrico a 0.1 mol hasta que la suspensión alcanzo un pH de 2.5. Pasados 10 min en agitación, la suspensión fue titulada con NaOH al 0.1 mol. La conductividad fue monitoreada por medio de un conductímetro, la titulación llega a su fin cuando la conductividad final es igual o cercana a la inicial. El DO fue calculado por medio de la ecuación 2.

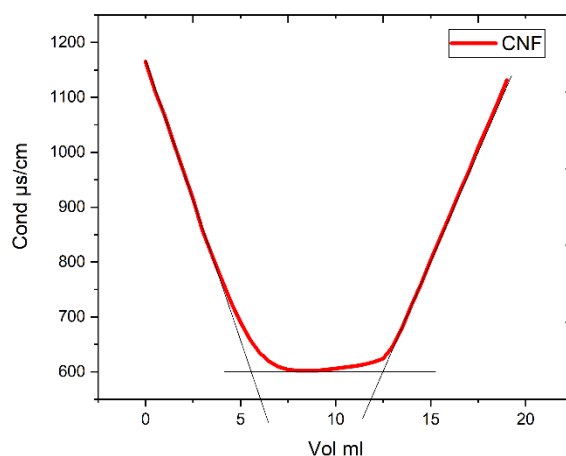


Figura 26: Curva de titulación conductimétrica de CNFs

En la figura 26 se observa la curva de la titulación conductimétrica de las CNFs. El DO fue calculado y se determinó que el grado de oxidación fue del 57.9 %, estando dentro de lo reportado para una TEMPO oxidación [96]. En particular, la ruta de síntesis propuesta se obtienen fibras con un grado de oxidación cercano al 60% lo cual es favorable para la metodología planteada, debido a que, a mayor grado de oxidación las fibras tienden a disminuir su tamaño [97] lo que sería un impedimento para el anclaje de nanoestructurados.

3.2 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

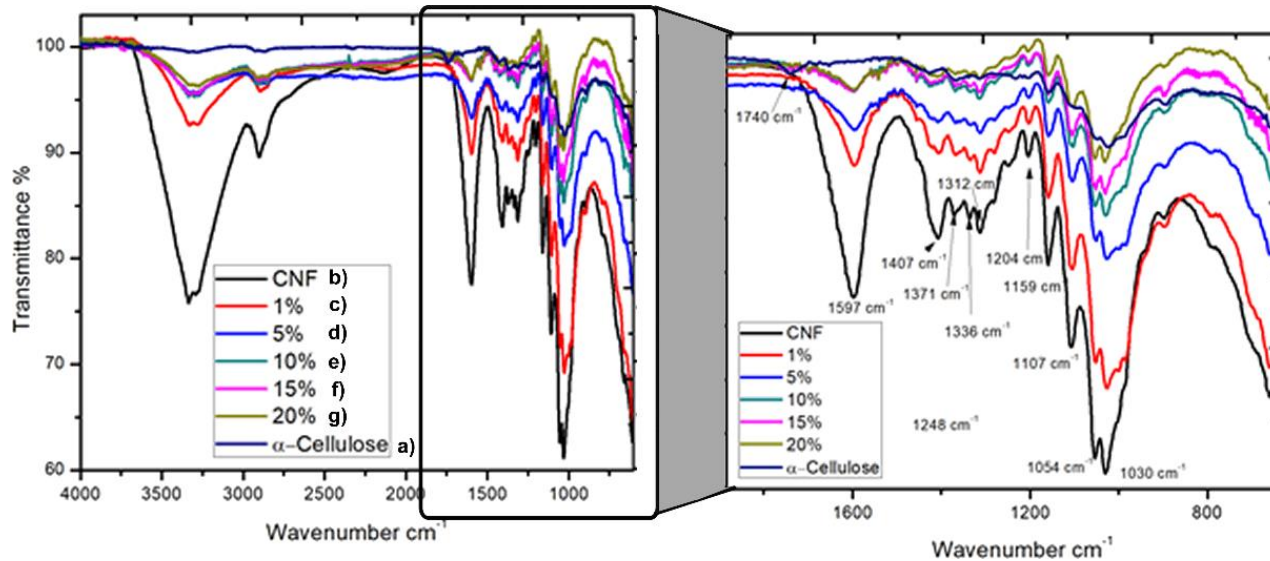


Figura 27: Espectros IR a) alfa celulosa, b) TOCNF COONa, c) TOCNF-COOAg 1wt%, d) TOCNF-COOAg 5% wt, e) TOCNF-COOAg 10%, f) TOCNF-COOAg 15%, h) TOCNF-COOAg 20%.

En la figura 27, se observan los espectros de infrarrojo obtenidos del análisis de las películas y del material de partida (α -Celulosa). En a) Perteneciente a la α -Celulosa se observa que, aproximadamente a 1007 cm^{-1} aparece una banda la cual es asignada a los estiramientos C-O correspondientes al estructura de la celulosa, esta banda es característica de la celulosa [98-99], alrededor de los 1740 cm^{-1} se presenta la banda de los grupos carbonilos C=O [100], adicionalmente en 1300 cm^{-1} se tiene una banda que corresponde a C-O la cual está relacionada con las señales de los estiramientos O-H que también se encuentra presente alrededor de los 3300 cm^{-1} , esta señal tiene una intensidad mediana-débil pues a diferencia de las señales amplias originadas por los alcoholes, esta es así porque corresponde a la cadena-silla (backbone) de la molécula de celulosa [101].

En el espectro b) correspondiente a la TOCNF, se aprecia un corrimiento significativo hacia números de onda menores de la banda perteneciente a los grupos carbonilo C=O (1700 cm^{-1}) la cual se desplazó hasta 1600 cm^{-1} esto debido a proceso de TEMPO-oxidación de la nanofibras de celulosa, indicando que los grupos hidroxilo en los átomos de carbonos “C6” fueron convertidos a iones de carboxílicos de sodio Figura 29 [102]. La banda perteneciente a los grupos C-O del Backbone se desplaza hacia 1030 cm^{-1} , cercano a los 1300 cm^{-1} se encuentra la banda que corresponde a los C-O relacionados a los estiramientos O-H presentes alrededor de 3300 cm^{-1} . Cercano a 1159 cm^{-1} se observa un pico originado por el estiramiento anti-simétrico de los enlaces C-O. El hombro localizado a 1107 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones del enlace C-OH del backbone. Las vibraciones de los enlaces C-O-C pertenecientes al anillo piranosa generan dos prominentes bandas a 1054 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} . Un pequeño pico cercano a 894 cm^{-1} correspondiente a la deformación glucosídica-CH con una vibración del anillo y una flexión -OH en los enlaces β -glucosídicos (figura 28) entre la celulosa y glucosa [103].

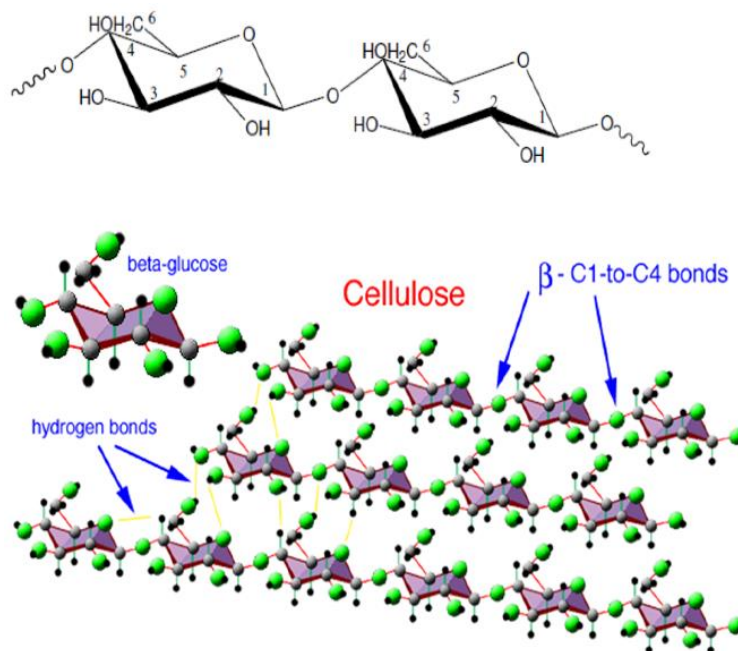


Figura 28: Enlace β -glucosídicos y puentes de hidrógeno.

Cercano a 1400 cm^{-1} existe la presencia de un pico atribuido al doblez del CH_2 , además un doblez de los grupos O-H en 1371 cm^{-1} . Las señales a 1336 cm^{-1} son generadas por los enlaces C-C y C-O pertenecientes a la estructura [104]. A 1312 cm^{-1} se observa la presencia de un pico perteneciente al dobles en el plano de los grupos O-H , la señal a 1204 cm^{-1} corresponde al estiramiento de grupos éteres O-C-O [105]. En 2900 cm^{-1} aparece una banda relacionada con los estiramientos C-H [106]. Cercano a los 3300 cm^{-1} aparece la banda característica de los estiramientos O-H .

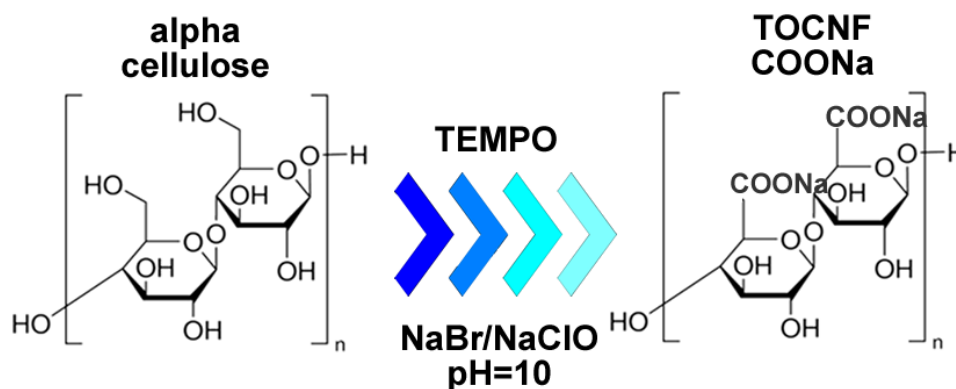


Figura 29: TEMPO-oxidación de la α -celulosa.

Existe un comportamiento interesante en los estiramientos de los C=O pues siendo que, en la α -celulosa este aparece a 1740 cm^{-1} tuvo un desplazamiento bastante significativo, observando se en 1603 cm^{-1} y esto es debido a la TEMPO-oxidación, este corrimiento indica que la reacción se llevó a cabo, dicho fenómeno es debido a que en los grupos carboxílicos existe la presencia de iones de sodio (COONa^-), ya que durante los estiramientos de los grupos carboxilos la presencia del sodio [107] genera un estiramiento arrítmico, esto provoca un desplazamiento tan notorio en dicha banda.

En los espectros c), d), e), f), g) y h) todas las bandas se mantienen en la misma posición sin un cambio significativo o aparente, no obstante, la banda de los grupos carboxílicos que para la TOCNF-COONa^- se localiza a 1597 cm^{-1} presentó un ligero desplazamiento hacia número de onda menores siendo 1596 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} , tanto 10% hasta el 20% permanecieron en 1594 cm^{-1} respectivamente, Shinsuke Ifuku y col [94] sugieren que este cambio es debido a que se incorpora la plata a la matriz de la celulosa desplazando de algunos sitios al sodio.

3.3 Análisis cristalográfico

En la figura 30 se observan los patrones de difracción de las películas de nanofibras de celulosa TEMPO-oxidadas (TOCNF) a), TOCNF 1wt% Ag b), 10wt % c), 15% wt% d), 20 wt% e). Los patrones de difracción de las TOCNF a) presenta los picos característicos de este material, donde se observa a $2\theta \approx 15^\circ$ el pico erróneamente atribuido como de la región amorfa [109] ($1\bar{1}0$), adicionalmente se observa un segundo pico a 22° el cual se atribuye a la estructura cristalina de la celulosa (2 0 0), estos picos han sido reportados por Hui Wu [110] pues y son característicos de estructuras a celulósicas.

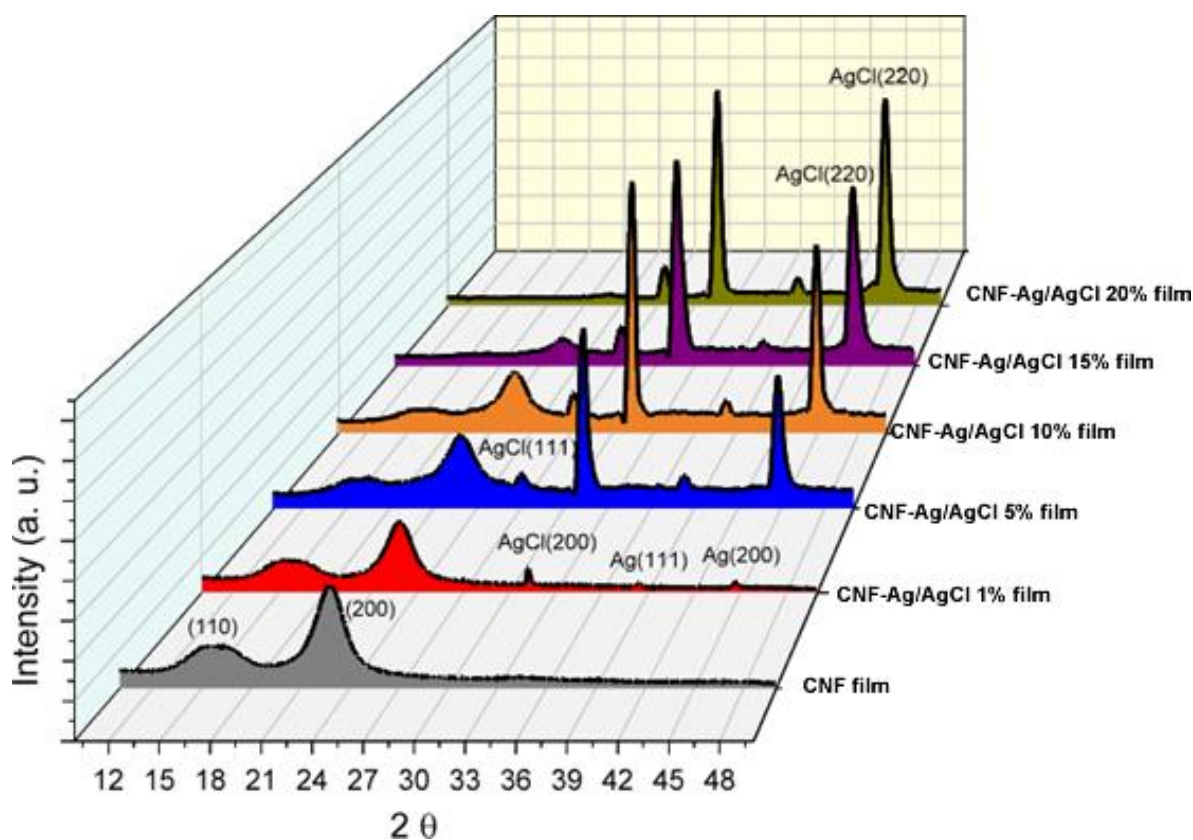


Figura 30: Patrones de difracción de rayos X de a) CNF, b) AgCl 1%, c) AgCl 5%, d) AgCl 10%, e) AgCl15%, f) AgCl 20%.

A pesar de que es posible apreciar como la región amorfa pierde intensidad conforme se incrementa el porcentaje de plata, es necesario aclarar el origen de esta señal. En la visión de Segal [109], el material amorfo está indicado por la intensidad entre los mínimos de ($1\bar{1}0$)/

(1 1 0) el pico (2 0 0), esta zona es cercana a 18° . Bajo esta presunción se interpretó cada pico del DRX como si fueran vibraciones moleculares, particularmente de dobles enlaces. Sin embargo, el patrón de difracción, depende de, las posiciones y número de electrones de todos los centros atómicos. Así como los enrejillados de un cristal cuando se vuelven desorganizados, el pico tiene un efecto de “ensancharse” en una amplia joroba, la cual alcanza una distancia entre mínimos cercana a 20.5° . En los patrones de difracción de la CNFs esto se ve claramente que, aunque parezca disminuir, su distancia entre mínimos es la misma, solo son opacados por las altas intensidades de los estructurados metálicos. El llamado pico “amorfo” no existe como tal y es una interacción entre varias señales como se observa en la Figura 31, que se superponen creando un pico amplio.

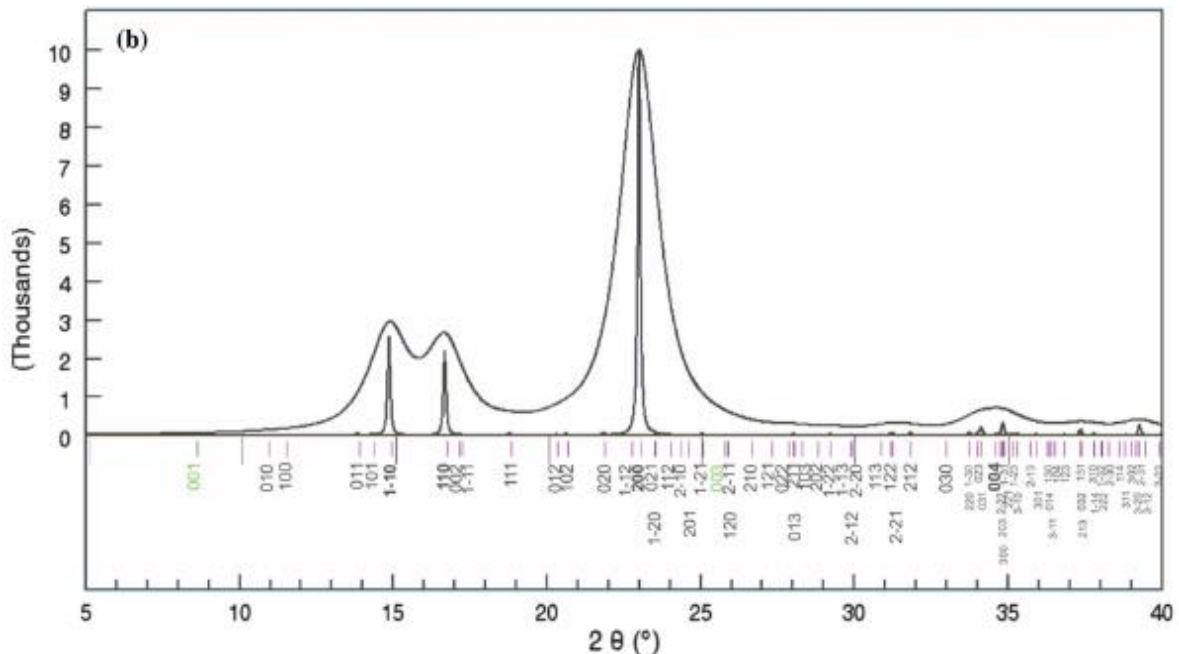


Figura 31: Señales superpuestas en $2\Theta \approx 12^\circ$ a 18° . [109]

En la Figura 30 b) se tiene ambas señales pertenecientes a la celulosa sin cambio significativo, sin embargo, se tiene la aparición de múltiples picos en $2\Theta = 38.34^\circ, 44.72^\circ$, estos patrones de difracción pertenecen a los planos (111) y (220) respectivamente los cuales son generados por los facetos de Ag cúbica (carta difractográfica PDF#04-07839(Ag)). No obstante, cerca de $2\Theta = 31.6^\circ$ se observa la aparición de un pico, el cual corresponde al plano

(200) del AgCl (carta difractográfica PDF#31-1238(AgCl)), además que este plano corresponde a la difracción de faceto {100} esto es un indicativo que el método de síntesis propicia la formación de estos nanoestructurados de AgCl de forma cúbica, además de la presencia de facetos de alta energía superficial relativa {111} y {110} (Figura 32) [112].

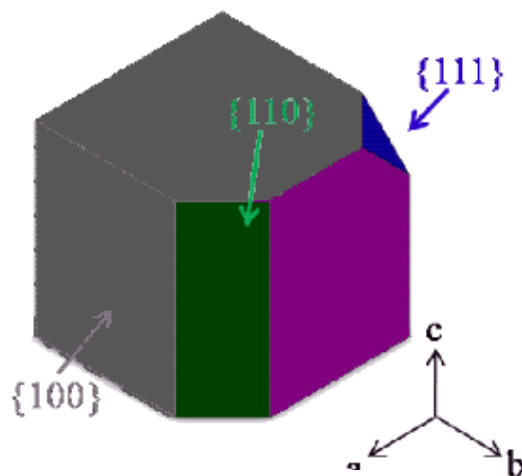


Figura 32: esquema de los facetos {100}, {110} y {111} de un cristal cúbico.

Respecto a los patrones de difracción de la Figura 30 c) presentan señales muy parecidas en $2\Theta = 27.12^\circ, 31.3^\circ, 38.32^\circ, 44.76^\circ$, de los planos AgCl(111), AgCl(200), Ag(200) y Ag(200), esto indica una coexistencia de ambas especies cristalinas en la estructura de las nanofibras esto es relevante para el comportamiento electroquímico. Además de poseer un marcado incremento intensidad en el plano AgCl(200), teniendo en cuenta que los picos relacionados a los planos de Ag son de menor intensidad esto podría sugerir que las partículas de Ag son de mucho menor tamaño que los cubos de AgCl [113].

La figura 30 d) Presenta patrones parecidos a 30c) donde $2\Theta = 27.18^\circ, 31.42^\circ, 38.32^\circ$ y 44.92° los cuales pertenecen a los mismos planos cristalográficos. No obstante los planos AgCl(111), AgCl(200) y Ag(200) presentaron un incremento de $0.6^\circ, 0.12^\circ$ y 0.16° lo que indica un estrés de compresión en estos planos, sugiriendo un crecimiento de la red cúbica.

En e) y f) se presentan patrones muy semejantes además de un desplazamiento significativo puesto que se aprecia que, el plano Ag(200) cambia a AgCl(220). e) posee difracción en $2\Theta = 27.36^\circ, 31.64^\circ, 38.32^\circ$ y 45.22° que corresponden a los planos AgCl(111), AgCl(200),

Ag(200) y AgCl(220) respectivamente. Siendo f) quasi similar con difracción en $2\Theta = 27.58^\circ$, 31.86° , 38.32° y 45.45° poseyendo los mismos planos. Se observa una tendencia a incrementar la wt% de plata en los materiales, se presenta un incremento en la intensidad de los picos pertenecientes a la fase cúbica del Ag/AgCl debido a que a mayor cantidad de plata más nano estructuradas Ag/AgCl se logran formar, generando un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores. Esto denota una estructura definida por parte del Ag/AgCl y un mayor ordenamiento por parte de las fibras. Existe una constante en todos los materiales con Ag/AgCl pues el pequeño pico cercano a $2\Theta \approx 37^\circ$ sugiere que, todos los materiales porque existe la presencia de especies de Ag pura [114], debido a su baja intensidad infiere que estas especies de plata son pequeños clusters que están incrustados a lo largo de toda la red cúbica de AgCl, este tipo de señal también han sido reportados por Tang y Wang [115,116]. En la tabla 5 se observa el tamaño del cristalito.

Tabla 5: Tamaño promedio del cristalito.

Ag/AgCl	D nm
1%	34.09
5%	15.56
10%	18.14
15%	11.32
20%	13.28

Se observa como varia el tamaño del cristalito con respecto la concentración, esto tiene explicación al observar el difractograma, concretamente el plano correspondiente a AgCl (2 0 0) utilizado para el cálculo del tamaño del cristalito, es posible apreciar que en b) pequeño y un poco afilado, en c) se observa como la intensidad incrementa exponencialmente, además de que también se incrementa su ancho, pero, en d) ocurre algo interesante, el pico se incrementa ligeramente en intensidad pero se reduce ligeramente su ancho denotando un arreglo más “definido”, el material con 5% de Ag/AgCl su estructura aunque definida no lo es tanto como la que posee 10 % de plata, aunado al hecho que poseen tamaños ligeramente diferentes, siendo de mayor tamaño el que más plata posee. Pero, también se presenta otro fenómeno anteriormente mencionado, pues en e) y f) se tiene un salto por parte del plano Ag(2 0 0) el cual tiene su presencia cercana al ángulo 44° aproximadamente, el cual cambia

a AgCl(220) sufriendo el desplazamiento hasta los 45.45° , este cambio denota que, estructuras cúbicas de Ag/AgCl en estas especies, y que estas son de menor tamaño a las anteriores, además que presentan una intensidad menor en el plano (2 0 0), mientras que todo lo contrario la intensidad del plano (220) se incrementa. Para comprender el porqué de la varianza en el diámetro promedio del cristalito hay que profundizar en los parámetros de red, en este caso de una red cubica centrada en las caras. Usualmente se representa por un sistema de esferas rígidas figura a) 33, pero de esta forma es difícil comprender pues la celda unitaria no abarca la totalidad de sus átomos sino solo una fracción de ellos, en b) 32 se aprecia el modelado 3D representando la interacción de todos los átomos que conforman una celda unitaria para este sistema cristalino.

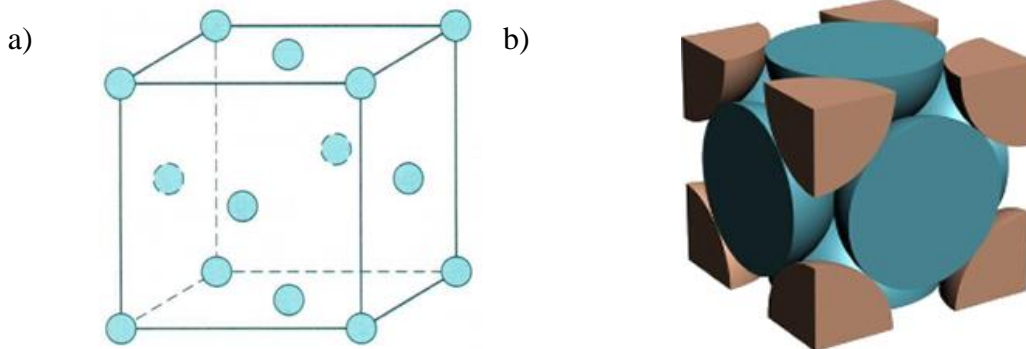


Figura 33: Estructura cubica centrada en caras a) modelado de esferas rígidas y b) modelado 3D.

Con este modelo es fácil deducir el número de átomos dentro de una celda unitaria, en particular se presentan dos tipos de átomos, en los vértices y en las caras. Los átomos en los vértices contribuyen con $1/8$ y hay ocho átomos, se tienen 6 átomos en las caras (pues es un hexaedro) y se tiene la contribución de $1/2$, esto se representa en la siguiente ecuación:

$$^{\circ}N \text{ de átomos} = 8_{\text{Vertices}} * \frac{1}{8} + 6_{\text{Caras}} * \frac{1}{2} \dots\dots\dots (\text{ec. 3})$$

$$^{\circ}N \text{ de átomos} = 4$$

Siendo 4 átomos dentro de la celda unitaria. Otra relación de importancia es la del radiop- arista, para esta relación se aplica el teorema de Pitágoras dibujando triángulos en la celda unitaria y determinando los radios que están involucrados, en la figura 34 se representa lo anterior, desarrollando en la celda unitaria tenemos un triángulo rectángulo, siendo los

catetos adyacentes la arista, los radios representarían la hipotenusa, de esta manera se aplicaría el teorema para el cálculo del parámetro de red “a” de la siguiente forma:

$$h = a^2 + b^2 \dots\dots\dots (\text{ec. 4})$$

Sustituyendo h y sumando a

$$(4r)^2 = 2a^2 \dots\dots\dots (\text{ec. 5})$$

$$4r = a\sqrt{2} \dots\dots\dots (\text{ec. 6})$$

Despejando a y racionalizando

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} * \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \frac{4r\sqrt{2}}{2} = 2r\sqrt{2} \dots\dots\dots (\text{ec. 7})$$

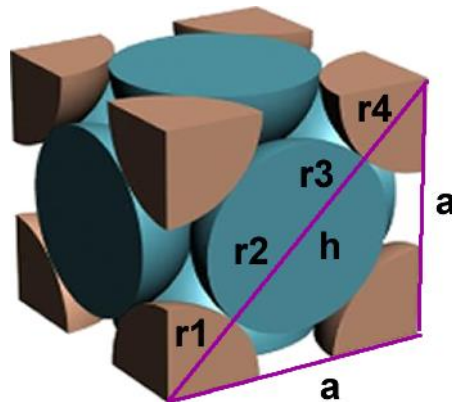


Figura 34: Obtención de los parámetros de red.

Para determinar el parámetro de red es necesario implementar la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \dots\dots\dots (\text{ec. 8})$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{Sen}\theta} \dots\dots\dots (\text{ec. 9})$$

Substituyendo los valores para nuestro sistema se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 6: valores de distancia interplanar d_{hkl} .

Ag/AgCl	d hkl nm
1%	0.28635957
5%	0.28537887
10%	0.28467001
15%	0.28273939
20%	0.28066407

Sabiendo que, los índices de Miller pertenecientes a la señal analizada son (2 0 0) y que la distancia interplanar (d_{hkl}) está relacionada con estos:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots\dots\dots \text{(ec. 10)}$$

De esta manera se obtiene los parámetros de red “a” para todos los sistemas CNF-Ag/AgCl, y están representados en la tabla 7.

Tabla 7: Parámetros de red “a”.

Ag/AgCl	a nm
1%	0.57271914
5%	0.57075775
10%	0.56934002
15%	0.56547877
20%	0.56132813

Estos valores son muy similares al valor reportado por la literatura [117] donde $a=b=c=0.5579$ nm. Se observa como paulatinamente decrece el parámetro de red “a” esto es lógico debido al incremento del área expuesta por parte de los defectos superficiales originados por los facetos {110} y {111}. Las estructuras que poseen el valor máximo de la fracción de empaquetamiento, 74% se dice que son estructuras de máxima fracción de empaquetamiento, o de máxima capacidad. Como consecuencia de ello, en la estructura cúbica centrada en las caras pueden encontrarse planos atómicos de mayor concentración atómica posible, en este caso son {111}. Un dato que ayuda a determinar la presencia de los facetos expuestos es por medio del cálculo de la concentración atómica superficial de los planos {110} y {111}, pues a menor concentración atómica en dicha zona, se incrementara el área expuesta de los facetos.

En la Figura 33, se representan los planos $\{110\}$ y $\{111\}$ con su respectiva fórmula para determinar la concentración atómica en dichos planos, y como la reducción de dichos planos conlleva a la aparición de facetos de alta energía.

Área de sección planar

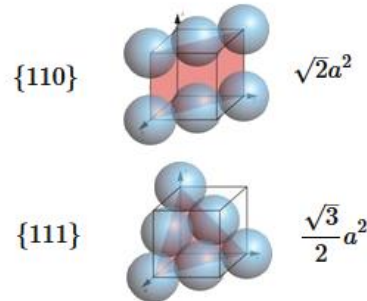


Figura 35: Representación del área de sección planar.

De esta manera se obtiene la siguiente tabla.

Tabla 8: Área de sección planar.

Ag/AgCl	$\{110\}$	$\{111\}$
1%	0.46387225	-
5%	0.46070044	-
10%	0.45841459	-
15%	0.45221776	0.48971898
20%	0.44560352	0.48612442

La disminución de esta área indica que los vértices van disminuyendo, como si se “limaran” los bordes y descubriendo facetos en ellos, esto concuerda con lo apreciado en los patrones de difracción de los materiales (Figura 30). Es posible determinar que el material CNF-Ag/AgCl con 20 wt% presenta un área mayor por parte del faceto $\{110\}$ como se muestra en la figura 35 (área color verde).

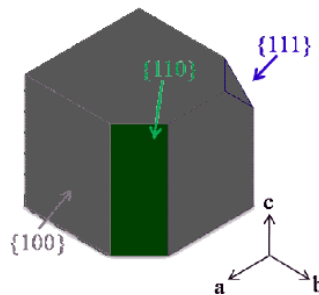


Figura 36: Área expuesta del faceto $\{110\}$.

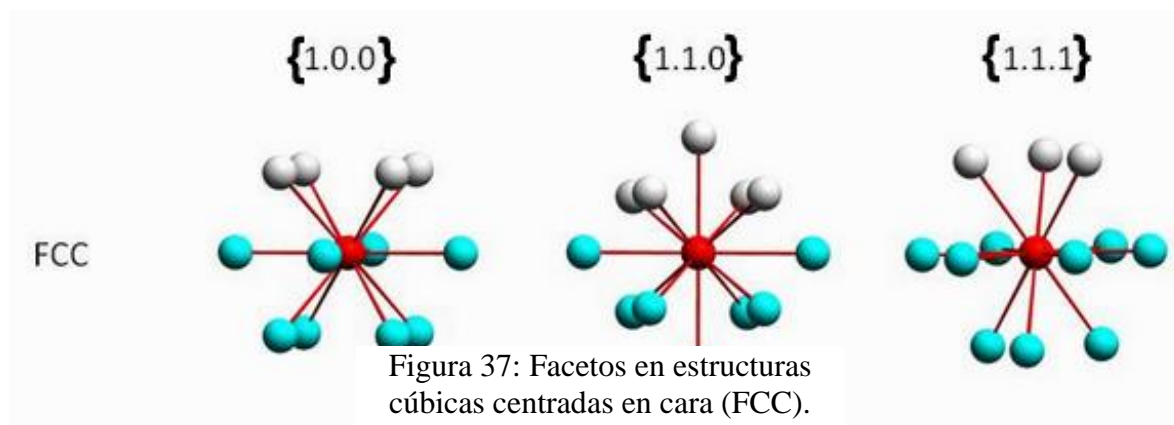
Además, se observa que, a medida del incremento de la concentración de plata en las películas esta área de sección planar disminuye (develando los facetos), esta disminución podría atribuirse que, a mayor cantidad de plata se forman mayor número de especies de Ag/AgCl, estas características tendrán repercusiones en sus propiedades estructurales y ópticas [114].

En la tabla 6 se presentan la relación de intensidad de I_{111}/I_{200} e I_{220}/I_{200} dicha relación denotara la dirección de crecimiento de los cristales.

Tabla 9: Tabla de relación de I_{111}/I_{200} e I_{220}/I_{200} .

Ag/AgCl %	$I(111)/I(200)$	$I(220)/I(200)$
1	-	-
5	0.195362319	-
10	0.185069009	-
15	0.202712348	0.837972877
20	0.204108681	0.948310139

Se observa que la relación I_{111}/I_{200} en todas las especies es menor a 0.5, esto indica que el crecimiento de los cristales es mayoritariamente de forma cúbica, con pocos facetos originados por defectos, sin embargo, en la relación I_{220}/I_{200} claramente mayor a 0.5 esto indica la presencia de facetos de alta energía [118, 119]. Este faceto representa en escala atómica una red de enlaces químicos “rotos”, generando zonas de alta energía, este defecto en la red cúbica propicia en los materiales una alta actividad fotocatalítica, pues influye



directamente en el ancho de banda prohibida de los materiales [120], en la figura 37 se muestra el crecimiento de los facetos {110}, {100} y {111}.

Esto nos demuestra que, los materiales con una relación de 15wt% y 20 wt% tendrán propiedades ópticas superiores con respecto a los otros materiales, esto debido a que son los únicos que poseen dicho defecto o faceto en su estructura cubica, lo que les brinda una mayor superficie de alta energía, más adelante se explorará dichas propiedades ópticas. Este análisis nos permitió entender que las como los cristales crecieron en las fibras, conforme se incrementa la carga de plata [47] los cristales forman más estructuras de Ag/AgCl, este además incremento de plata también propicia la formación de estructuras más pequeñas con facetos de alta energía Figura 38.

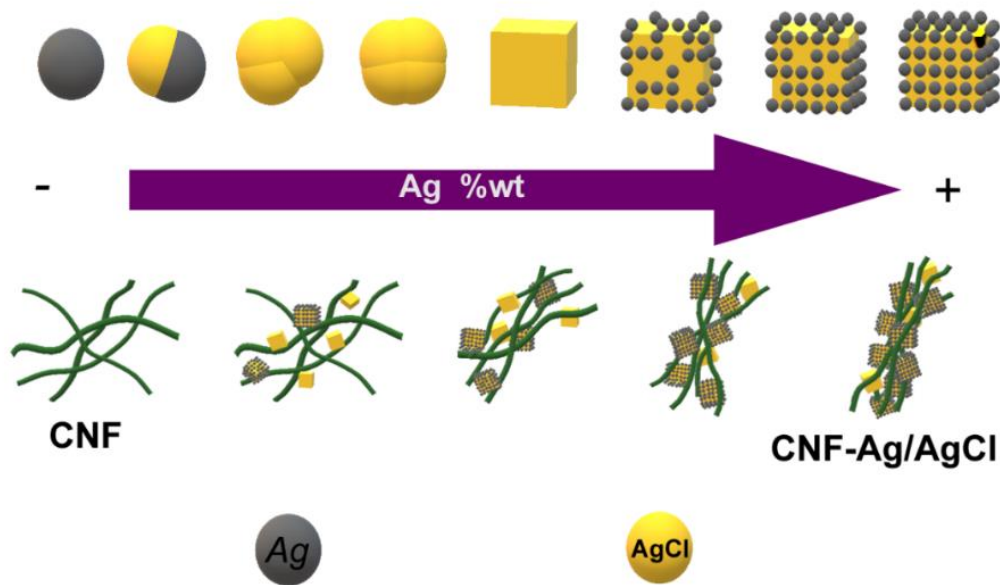


Figura 38: Incremento de ordenamiento en CNF y formación de nanocubos Ag/AgCl.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Por medio de la microscopía electrónica de barrido es posible observar múltiples nanoestructurados los cuales tienden a formar estructuras de mayor tamaño, estas pequeñas estructuras podrían ser denominadas como quasi-nanocubos [118], esto es descrito por difracción de rayos X, puesto que, al incrementar el wt% de plata, se forman cristales de Ag/AgCl de mayor tamaño. En la figura 39 a) se presenta micrografía tomada a las películas, se observa el crecimiento de la red cúbica anteriormente descrita la cual está constituida por pequeños cubos de Ag/AgCl, estos nanoestructurados forman redes de crecimiento. Mientras que, en el mapeo químico EDS b) es posible observar que la muestra está compuesta por elementos Ag, Cl, C, O además de una distribución homogénea de los estructurados de Ag/AgCl a lo largo de la película, es significativo denotar que las zonas donde se presentan el elemento Cl también se encuentra el elemento Ag, esto es un claro indicativo de la presencia de un compuesto de AgCl, la información proporcionada por los patrones de difracción indicó la presencia de estructurados cúbicos, y la imagen obtenida por SEM corrobora esta información.

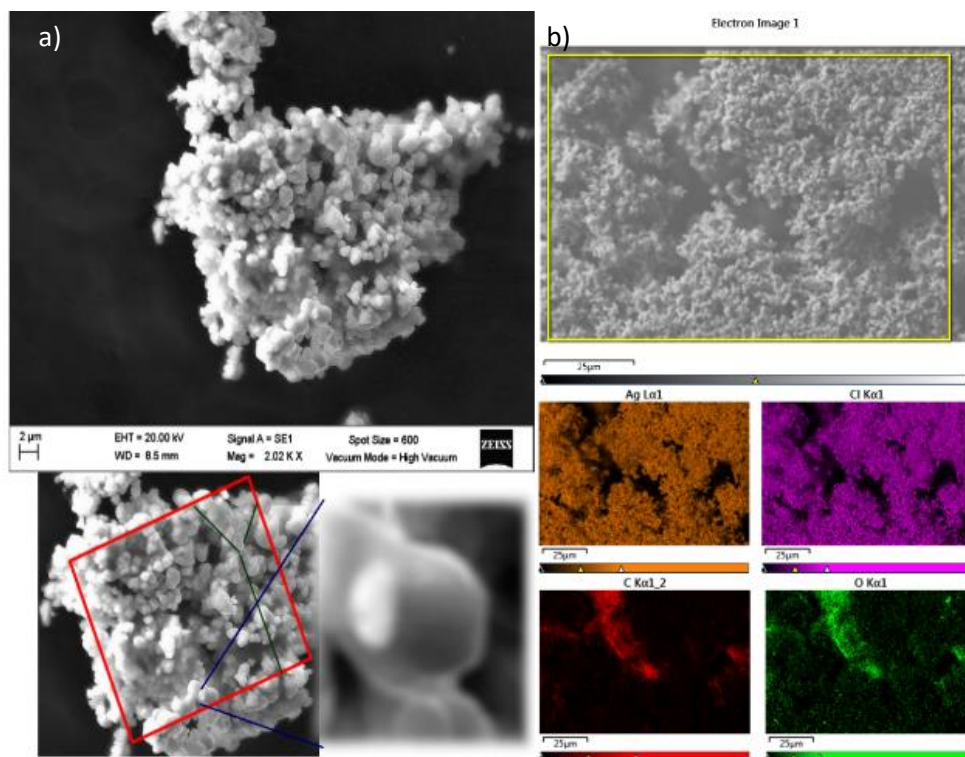


Figura 39: a) Microscopía de la superficie de los films, b) Análisis EDS elementos Ag, Cl, C, O.

Sin embargo, imágenes con mayor magnificación no fueron tomadas debido a que el AgCl es sensible al rayo de electrones lo que provoca una excitación en los nanoestructurados que interfieren con el haz de electrones [121-122], lo que genera una imagen borrosa.

En la figura 40 se muestran micrografías a bajas magnificaciones de la superficie de las películas para a) 100 μm y b) 200 μm . bajo esta magnificación se aprecia en la figura a) como las fibras están compactadas unas con otras, esto genera una morfología irregular sobre la superficie, semejándose a “sábanas”. Shunsuke y col [122] en su trabajo presentaron la misma morfología la cual ellos atribuyen al ensamble compacto (close assembly) de las CNF, dicho ensamble compacto dependerá del procedimiento de secado, en este caso particular, el procedimiento de secado a temperatura ambiente y gradual genera una superficie, aunque irregular, evita la formación de burbujas y una porosidad excesiva. También estudiaron el efecto del solvente utilizado (agua/etanol) y su proporción, naturalmente las relaciones con mayor cantidad de etanol y un secado rápido (en frío) se originaban una superficie parecida a ramificaciones con grandes espacios vacíos. La relación agua/etanol influye directamente en el proceso de secado, porque al ser un secado a temperatura ambiente, si se realiza mayoritariamente con agua el proceso de secado demoraría demasiado tiempo, por el lado contrario, al haber mayor cantidad de etanol en la mezcla, el secado será muy rápido, lo que generará burbujas y una superficie muy porosa y quebradiza. Es fundamental mantener la relación agua/etanol 0.5: 0.3 siempre y cuando se realice secado a temperatura ambiente, para evitar la formación de burbujas.

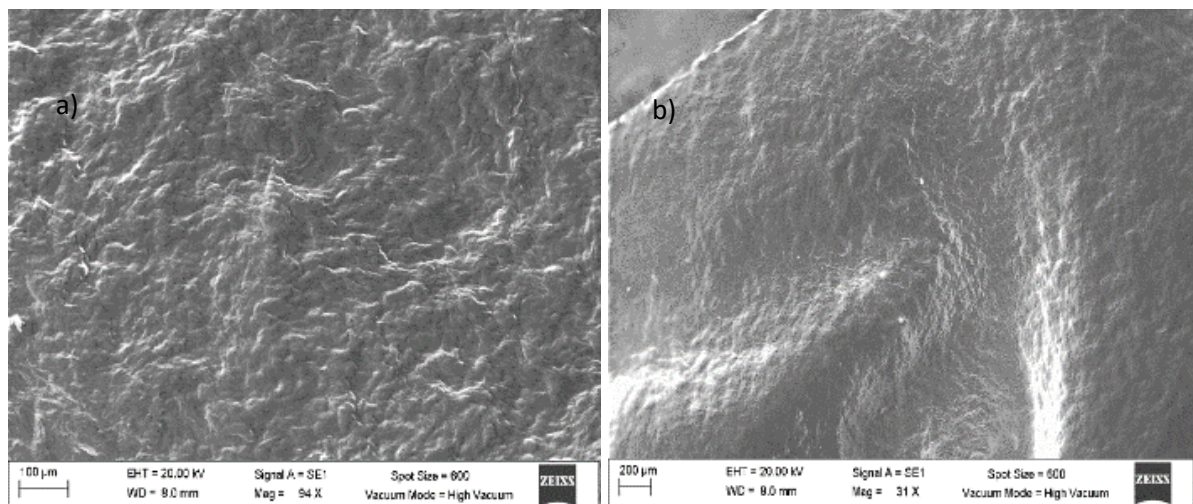


Figura 40: Imágenes SEM a baja magnificación a) 100 μm y b) 200 μm .

Una situación diferente se presenta cuando se analizó la solución de las CNF-Ag/AgCl, esto es debido a que, al ser una suspensión las fibras tienen mayor distanciamiento entre sí. En la figura 41 a) se aprecia la micrografía de la especie con 1% wt de Ag/AgCl; en dicha imagen es posible observar fibras dispersas con longitudes cercanas a 200 nm, al igual que en el análisis cristalográfico en este punto prevalecen más las estructuras celulósicas. En la figura 41 b) (5 wt%) es notorio como las fibras comienzan a aglomerarse, manteniendo una longitud promedio de 200 nm. En la Figura 41 c) se observa que, poseen un ordenamiento en el cual es una red compacta, en análisis de cristalinidad de las fibras, el gráfico mostró que el material con 10 wt% posee un incremento mayor de la cristalinidad de las fibras comparado al resto, esta dispersión y propiedad tendrá una influencia en las propiedades electroquímicas de las películas. La Figura 41 d) tiene un parecido al anterior, sin embargo, las fibras se logran apreciar ligeramente más anchas, con la misma aparente longitud, denota que siendo compactadas por la presencia de los nanoestructurados metálicos, en la figura 41 e) es muy similar teniendo sus redes de fibras con longitudes aproximadamente de 200 nm, siendo las dos últimas imágenes las que demuestran de mejor manera como paulatinamente las fibras ganaron un “ordenamiento” mayor. Los materiales con 15 wt% y 20 wt% poseen una cristalinidad en sus fibras del 74% y poco más del 76% respectivamente, al comparar estas micrografías con las de menor porcentaje de plata, es notorio como las fibras con menor porcentaje de concentración de plata se encuentran más separadas.

En cuanto a la coloración de las películas, siendo las CNF totalmente claras, al tener los nanoestructurados incrustados en su estructura esta cambia de coloración, tornándose de un color lila-rosa, (1wt%) hasta pasar por un lila-purpura (20 wt%) esta es una coloración característica de cubos de AgCl, esta coloración se origina cuando la luz choca con los nanocubos, estos nanoestructurados la reflejan a una longitud de onda entre 400 nm-450 nm, cuando dicha luz llega a los conos receptores del ojo es interpretada como un color lila a morado[74].

Esta información es complementada por el estudio cristalográfico, mostrando fibras que ganan ordenamiento con el incremento de la concentración de plata, la superficie de las películas se presenta como una superficie amplia y “rugosa” debido a un ensamble compacto de las fibras y los nanoestructurados metálicos originado por el procedimiento de secado, se

presenta también una distribución elemental homogénea a lo largo de la superficie de las películas y fue posible enfocar la imagen con una magnificación suficiente para detectar sin generación de ruido en la imagen un aglomerado de tamaño considerable de Ag/AgCl el cual está conformado por nanocubos.

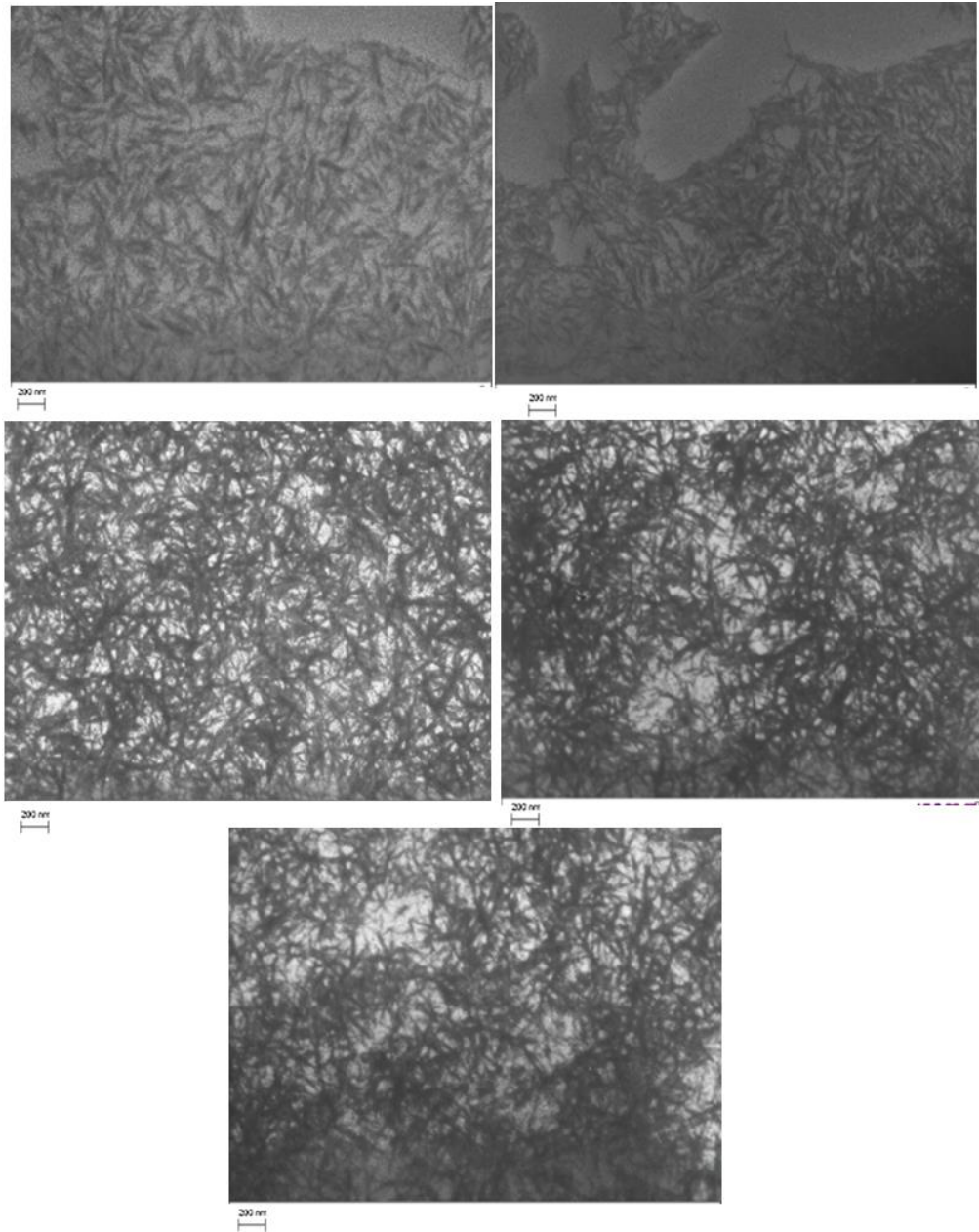


Figura 41: Micrografías SEM magnificación 200 nm, a) CNF-Ag/AgCl 1%, b) 5%, c) 10% d) 15% y e) 20

3.5 Espectroscopia Raman

En la figura 42 se muestran los espectros Raman de los materiales CNF-Ag/AgCl 1wt%, 5wt%, 10 wt%, 15wt% y 20 wt%. Umesh P. Agarwal [124] en su trabajo identifico los desplazamientos Raman de nano cristales de celulosa y nanofibras, no existe un espectro para nanocelulosa, debido a que están compuestas básicamente de los mismos elementos, solo varia el tamaño de partícula y arreglo cristalino, tomando como base los estudios de Umesh se realizó una comparación en los desplazamientos observados en los materiales preparados que pertenecen a las fibras en la figura 42 se aprecia la comparación realizada. Se observa que se existe similitud ente los espectros obtenidos y los de Umesh, por ejemplo, en 42 a) es posible apreciar picos relacionados con los modos vibraciones originados por enrejillados de las CNF, en la tabla 10 se presentan los modos vibracionales.

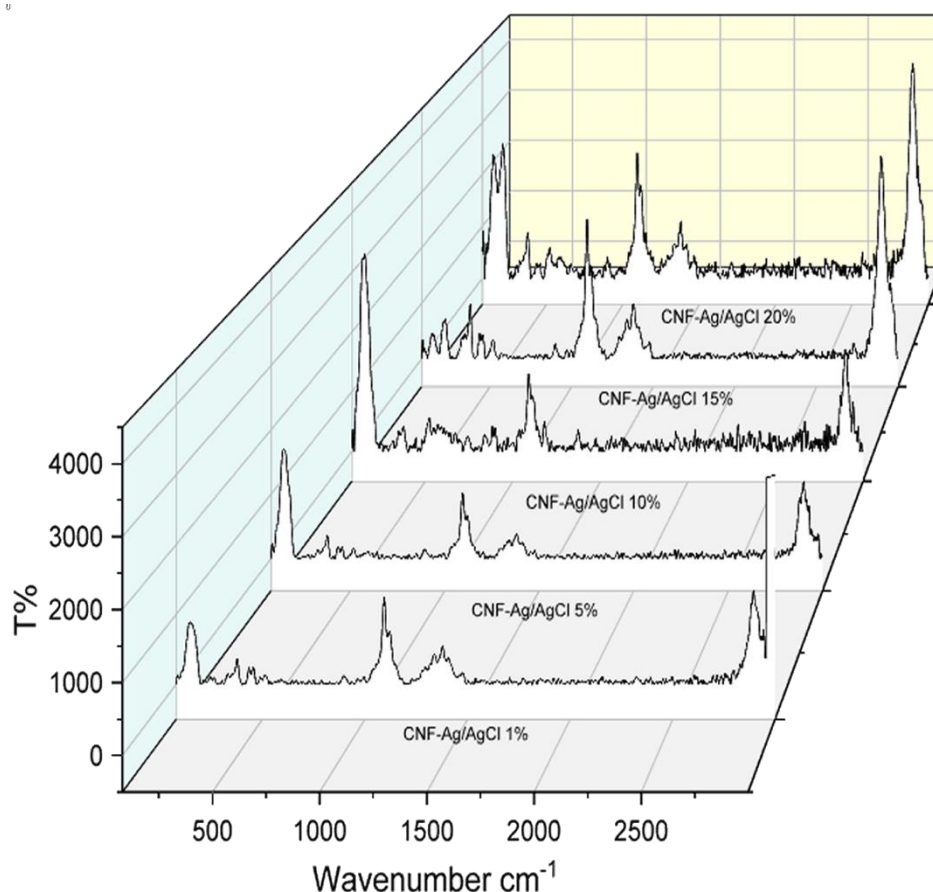


Figura 42: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl: a) 1%, b) 5%, c) 10% d) 15% e) 20 %.

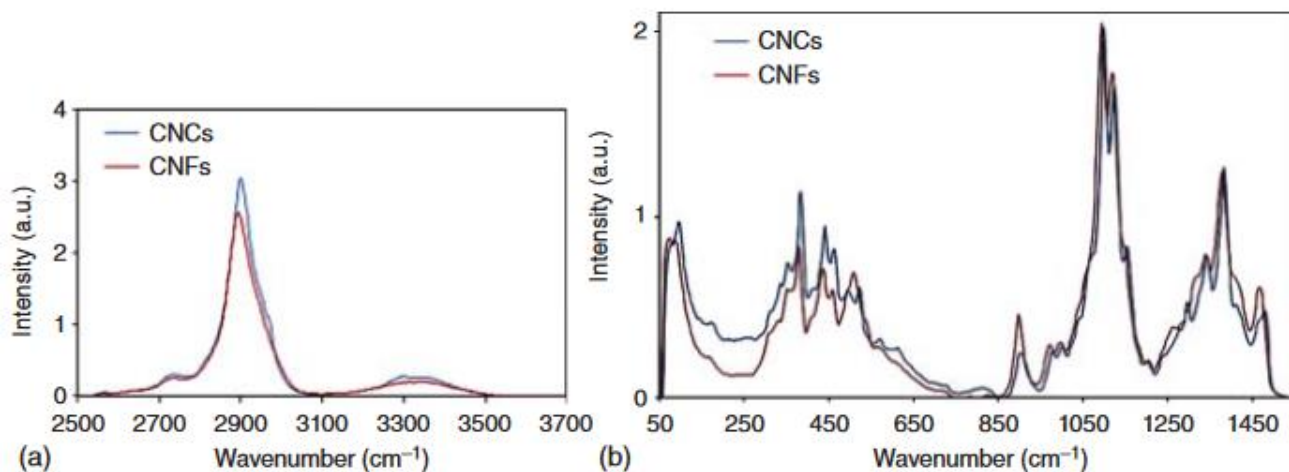


Figura 43: Espectros Raman a) Región que muestra la contribución de los estiramientos C-H y OH, b) región de 50- 1500 cm⁻¹ [123].

Tabla 10: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 1%.

CNF Número de onda cm ⁻¹	Enlace molecular y modo vibracional	CNF Número de onda cm ⁻¹	Enlace molecular y modo vibracional
147	Enrejillado Ag	1095	Sacudida sim. en plano C-CH
247	Estiramientos Ag-Cl	1122	Estiramiento asimétrico C-O-C
345		1260	C-OH anillo
351	Dobles C-O-Ag	1374	Estiramientos C=O
377		2891	Estiramiento C-H
435			
456	Estiramiento/dobles Ag-O		
540			
617	Dobles C=O		
662			
906	Vibración C-H		
978	Vibración C-O		

Se observa que aparecen los dos picos característicos en espectroscopia Raman para compuestos celulósicos, en 2891 cm⁻¹ y 1121 cm⁻¹ los cuales pertenecen a estiramiento C-H y al estiramiento asimétrico de los enlaces C-O-C de las uniones glucosídicas

respectivamente [125]. Además, se tiene presencia de la banda asociada con los enlaces C-OH presentes en el anillo cercano a 1260 cm^{-1} , la señal en 1374 cm^{-1} corresponde a la vibración de los grupos carbonilo (C=O).

En 1095 cm^{-1} aparece la banda que corresponde a la sacudida simétrica en el plano de los enlaces C-CH correspondientes al anillo de piranosa. Los desplazamientos en 978, 906, 662-617 cm^{-1} , están asociadas con los enlaces C-O, C-H y C=O respectivamente [126]. A partir de este punto, las señales que se presentan son importantes porque indican que existe una interacción directa fibras-nanoestructurados metálicos, inicialmente, en 540 cm^{-1} se tiene el estiramiento-dobles que corresponde a los enlaces Ag-O, esto denota que existe una interacción de la plata con los grupos carboxilo de la molécula de celulosa confirmando que, la interacción de los nanoestructurados con las fibras es de carácter químico. Es en estas señales 456, 435, 377 y 351 cm^{-1} donde se base la afirmación anterior, pues estas señales son características de los enlaces C-O-Ag pertenecientes al acetato de plata, cuya reacción química ocurre con acetato de sodio, recordando que, las fibras al pasar por el proceso de TEMPO-oxidación el anillo termina con un grupo acetato de sodio (figura 28). En la figura 44 se muestra la reacción química que posiblemente se llevó a cabo, indicando una reacción

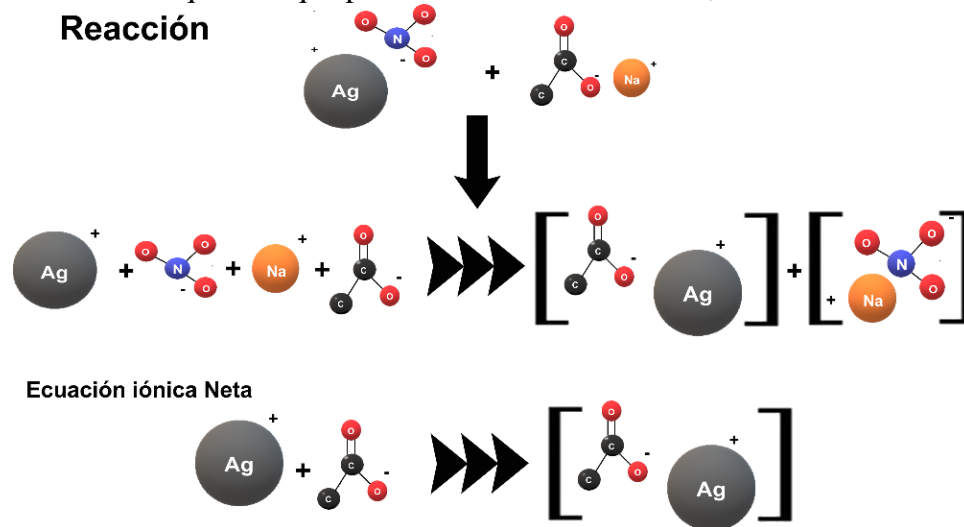


Figura 44: Reacción química del Acetato de Sodio con Nitrato de Plata [127].

entre las fibras y el nitrato de plata, que conllevaría a la incorporación de este metal a la estructura de la celulosa.

Las señales en 343 cm^{-1} y 247 cm^{-1} son originadas por los Estiramientos de los enlaces Ag-Cl, estas señales son pequeñas, un indicativo que existen especies de AgCl, sin embargo, estas aun no son tan considerables al igual como se explicó en el análisis cristalográfico, por último, se tiene la presencia de un pico de intensidad fuerte cercano a 147 cm^{-1} originado por las vibraciones fonónicas de los enrejillados del Ag. El AgCl es un halogenuro metálico iónico, con una estructura enrejillada cúbica centrada en las caras en la cual cada Ag^+ está rodeado por un octaedro de seis cloros ligandos [128], donde los átomos del halógeno actúan tanto como ligando entre dos átomos de plata y como átomos terminales. En general complejos biomoleculares como es el AgCl exhiben dos bandas relacionadas con el estiramiento vibracional del puente halógeno-metal y uno debido a los estiramientos vibracionales de los átomos del halógeno terminal. Es factible la determinación entre los halógenos terminales y los ligandos, debido a que estos últimos poseen una frecuencia de vibración más baja [129]

Tabla 11: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 5%.

CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional	CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional
149	Enrejillado Ag	1290	C-OH anillo
249	Estiramientos Ag-Cl	1374	Estiramientos C-O (anillo)
372		1420	Vibración C=O
434	Estiramiento C-O-Ag	2899	Estiramientos C-H
456			
550	Estiramiento Ag-O		
660	Dobles C=O		
920			
950	Estiramiento Ag-O		
975	Vibración C-O		
1095	Sacudida sim. en plano C-CH		
1122	Estiramiento asimétrico C-O-C		

El espectro del material CNF-Ag/AgCl 5wt% presenta patrones muy idénticos al del 1wt% el cual posee las señales características de los materiales celulósicos las cuales se localizan en 2899 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , 1095 cm^{-1} , 975 cm^{-1} y 660 cm^{-1} , además posee las señales originadas por los enlaces Ag-O en 950 cm^{-1} y 550 cm^{-1} , junto con las señales de los estiramientos C-O-Ag en 434 cm^{-1} y 456 cm^{-1} . Sin embargo, este material

presenta dos señales que pertenecen a los estiramientos de los enlaces Ag-Cl en 249 cm^{-1} y 372 cm^{-1} , Irene Martina y col [130] desarrollaron un base de datos basados en espectros Raman de una diversidad de compuestos de plata, ellos presentaron las mismas señales, con la diferencia que existen ligeros corrimientos por parte de los materiales CNF-Ag/AgCl. La aparición de esta segunda señal es un claro indicativo del incremento de la especie AgCl en la matriz celulósica, en cristalografía se observó un incremento de intensidad del pico en $2\Theta=27.12^\circ$ atribuido al patrón de difracción del AgCl. La señal perteneciente a los enrejillados de Ag aparece en 149 cm^{-1} mostrando una mayor intensidad, esto es respuesta al incremento de plata en la película. Hasta ahora los espectros Raman tienen relación los patrones de difracción de los materiales hasta ahora analizados, demostrando que existe una interacción entre el material orgánico y los nanoestructurados metálicos, aunado al paulatino incremento de las especies de AgCl presentes en las películas.

Tabla 12: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 10%.

CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional	CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional
143	Enrejillado Ag	1119	Estiramiento asimétrico C-O-C
154		1270	C-OH anillo
240	Estiramientos Ag-Cl	1373	Estiramientos C-O (anillo)
320		1420	Vibración C=O
347	Dobles C-O-Ag	2898	Estiramiento C-H
489			
547	Estiramiento/dobles Ag-O		
620	Dobles C=O		
670			
920	Vibración C-H		
968	Vibración C-O		
1095	Sacudida sim. en plano C-CH		

Las señales de este espectro son muy similares al anterior, solo varía en la intensidad de estas, pues las que están atribuidas a las especies Ag- son más intensas, y las señales orgánicas mantienen su intensidad.

Tabla 13: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 15%.

CNF Número de onda cm ⁻¹	Enlace molecular y modo vibracional	CNF Número de onda cm ⁻¹	Enlace molecular y modo vibracional
95	Enrejillado Ag	1094	Sacudida sim. en plano C-CH
147			Estiramiento asimétrico C-O-C
220	Estiramientos Ag-Cl	1290	C-OH anillo
343			Estiramientos C-O (anillo)
378			Vibración C=O
435	Dobles C-O-Ag	2895	Estiramiento C-H
455			
516	Estiramiento/dobles Ag-O		
625	Dobles C=O		
675			
918	Vibración C-H		
980	Vibración C-O		

El material CNF-Ag/AgCl 15wt% es notorio un cambio en las bandas vibracionales, esto es debido a la aparición de un pico más esta señal es originada por el estiramiento de los enlaces Ag-Cl en 378 cm⁻¹, recordando la sección anterior (cristalografía) es a partir de este material que, se presenta un cambio en su estructura cristalina, dicho cambio genera un desplazamiento equivalente a 1.5°, en un patrón de difracción, este patrón corresponde al cambio de Ag a AgCl. Asimismo, este patrón está relacionado con el faceto {1 1 1}, un faceto con alta energía superficial, en la misma sección se analizó como incremento el área de este faceto por medio del estudio de los parámetros de red de las estructuras cúbicas. Esta doble señal indica un incremento de las especies AgCl, siendo el halógeno el ligando que propicia los enlaces, esto significa que efectivamente el material con 15wt% posee mayor cantidad de especies AgCl, y en menor cantidad Ag, o en este caso Ag-O (correspondiente con los iones anclados a la celulosa). El resto de las señales permanecen sin cambio significativo, indicativo que las fibras de celulosa a pesar de pasar por un proceso oxidativo, estas mantienen su integridad, demostrando buenas propiedades como material de soporte, al no tener una interacción desfavorable con los nanoestructurados anclados a su matriz. Hasta este punto el incremento del wt% plata no afecta directamente a las fibras, sino que,

solo modifica la composición de los nanoestructurados, al existir más iones de plata para interactuar.

Tabla 14: Desplazamientos Raman de CNF-Ag/AgCl 20%.

CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional	CNF Número de onda cm^{-1}	Enlace molecular y modo vibracional
95	Enrejillado Ag	1093	Sacudida sim. en plano C-CH
143		1119	Estiramiento asimétrico C-O-C
218	Estiramientos Ag-Cl	1293	C-OH anillo
323		1370	Estiramientos C-O (anillo)
345		1420	Vibración C=O
435	Dobles C-O-Ag	2896	Estiramiento C-H
457			
556	Estiramiento/dobles Ag-O		
605	Dobles C=O		
656			
914	Vibración C-H		
982	Vibración C-O		

En este espectro es notorio el incremento en la intensidad de los picos correspondientes a los estiramientos Ag-Cl, mostrando un incremento de dicha especie, tal como se mostró en difracción de rayos X. Correspondiente a la parte orgánica, las señales son similares a los otros espectros, sin embargo, la banda correspondiente al anillo piranosa (1095 cm^{-1}) tiende a ir ganando intensidad a medida que se incrementa la cantidad de plata, múltiples autores como Agarwal [131-133] han realizado experimentos en los cuales la cristalinidad está estrechamente relacionada con esta banda y otra localizada en 380 cm^{-1} , pero, en este caso particular no es posible realizar el denominado método 380 [132] pues es una relación de ambas intensidades, y debido a las señales originadas por los enlaces Ag- esta banda es “eclipsada”, por esa razón no es posible determinar por medio de espectroscopia Raman el porcentaje de cristalinidad de las fibras de celulosa.

3.6 Espectroscopia UV-vis Reflectancia difusa

Por medio de esta espectroscopia e implementando la función Kubelka-Munk [134], se obtuvieron espectros, los cuales al trazar una línea pasando por la mayor cantidad de puntos donde la curva tiende a una línea recta. Esta reportado que el ancho de banda prohibida

correspondiente a las CNF oscila entre 4.5-5.5 eV [135] esta varía en función del proceso de síntesis, origen de la materia prima y cristalinidad.

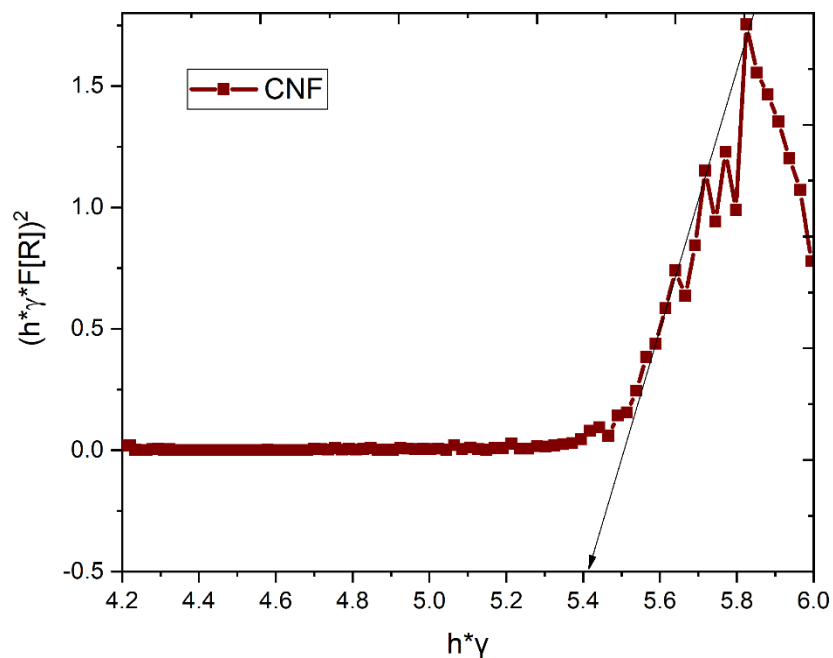


Figura 45: Espectro Kubelka Munk película CNF.

En la figura 45 se aprecia el espectro perteneciente a la película de CNF, el espectro muestra que este material presenta un ancho de banda prohibida dentro del rango descrito por la literatura, siendo de aproximadamente 5.4 eV. Esta señal en el espectro es típica para carbohidratos, en especial aquellos que presentan una alta transparencia. Al no observar bandas en 260 nm y 280 nm (4.75 eV y 4.41 eV respectivamente) es indicativo que el polisacárido (celulosa) no contiene ácidos nucleicos, proteínas o polipéptidos [136]. Al presentar solo una señal, indica que la película de CNF es un material prístino, libre de proteínas, y que es un material translucido transparente, pese al rango de absorción, estas cualidades son idóneas para el desarrollo de materiales fotosensibles, pero, al presentar tal ancho de banda, este material no sería indicado para dicha función.

Partiendo de esto, la materia prima implementada y el proceso de síntesis generan CNF con dicho ancho de banda, este dato servirá como base para implementar el mismo proceso de síntesis, pero, utilizando materias primas de diferentes fuentes naturales, o variando el proceso de extracción.

En la figura 46 se observa el espectro Kubelka-Munk perteneciente al material Ag/AgCl 1wt%.

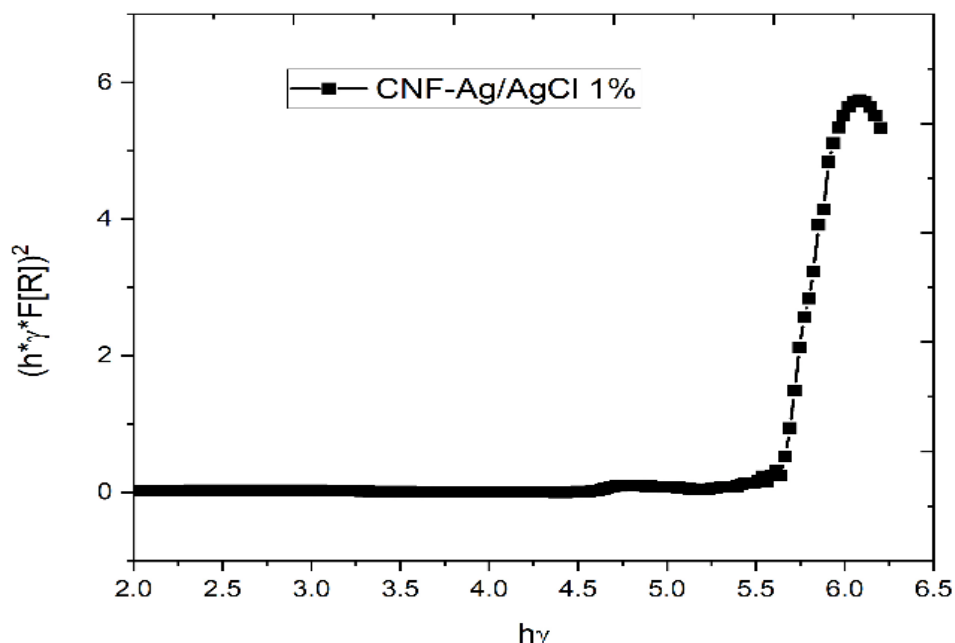


Figura 46: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 1wt%.

Es posible denotar, que no fue necesario trazar una línea en la curva, pues está directamente indica que dicho material posee un ancho de banda prohibida aproximado de 5.5 eV, un ancho de banda prohibida un poco mayor que la película constituida solamente de CNF. Con esta información, se determina que con 1wt% de Ag/AgCl no existe una contribución en las propiedades ópticas de la película, al contrario, decrece ligeramente dicha capacidad de fotoactividad. Existen varios motivos del, incremento en su ancho de banda, uno de ellos es que, este material no posee suficientes especies de AgCl (material fotoactivo) sino que, mayoritariamente está conformado por plata, otra posibilidad es debido a que la película toma cierta coloración (tornándose opaca), y por último, los grupos oxidados de las celulosa generan una nube electrónica lo que “permite” que el material bajo luz UV presente activación, pero posterior a la incorporación de la plata muchos de estos sitios quedaron ocupados, reduciendo dicha nube, generando un ligero decremento en la fotoactividad. Debido al ancho de banda se posible afirmar que este material es mayoritariamente resistivo (o totalmente) y que no poseen absorción en la región visible

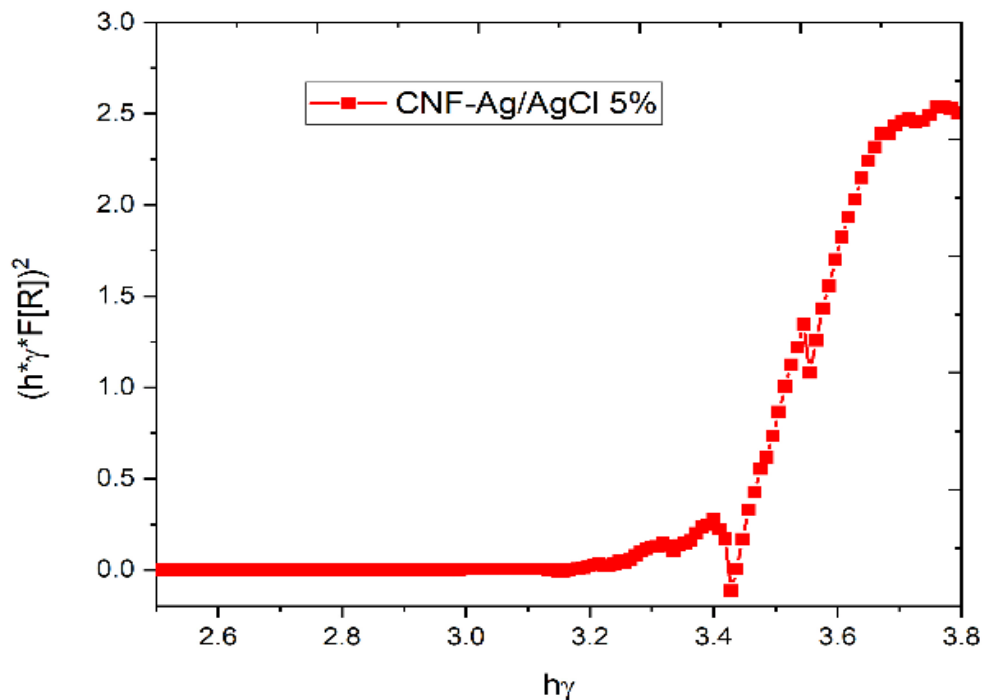


Figura 47: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 5wt%.

La figura 47 presenta el espectro con el material con 5 wt% Ag/AgCl, en donde existe una muy notable diferencia respecto al anterior, este material posee un ancho de banda prohibida aproximado de 3.43 eV, siendo un material semiconductor en la región UV, en los análisis de espectroscopia Raman, a partir de este material, la presencia de Ag/AgCl es más notoria, además presentaba un faceto de alta energía con mayor intensidad que el material anterior. Al existir más especies de AgCl la película mejora en su ancho de banda, a pesar de ocupar los sitios oxidados lo que en el caso anterior fue una de las posibles causas de su empobrecimiento de esta propiedad, en este caso la presencia del AgCl propicia una mayor foto actividad por parte de la película

El espectro de la figura 48 muestra un ancho de banda prohibida aproximado de 3.4 eV, no teniendo gran diferencia al anterior, pues químicamente hablando ambos poseen los mismos compuestos, aunado al hecho de poseer patrones de difracción muy similares, con la única diferencia en que el material Ag/AgCl 10wt% posee mayor intensidad en estos. Hay que hacer énfasis que este material en la sección de cristalografía mostro presentar el faceto de

alta energía {110}, dicho faceto presentaba un área de exposición no muy distante del anterior material, se podría inferir que, hasta este punto, dichas áreas no varían significativamente.

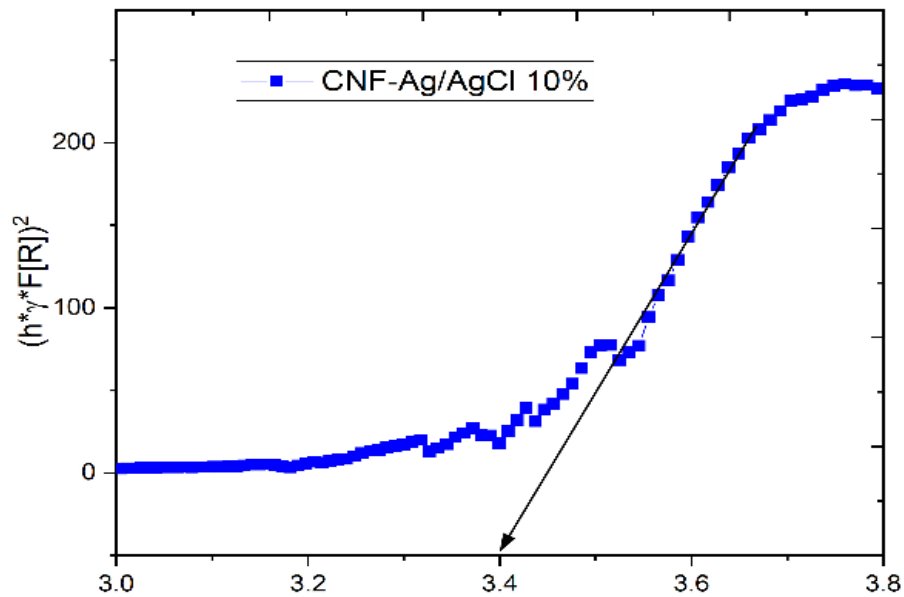


Figura 48: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 10wt%.

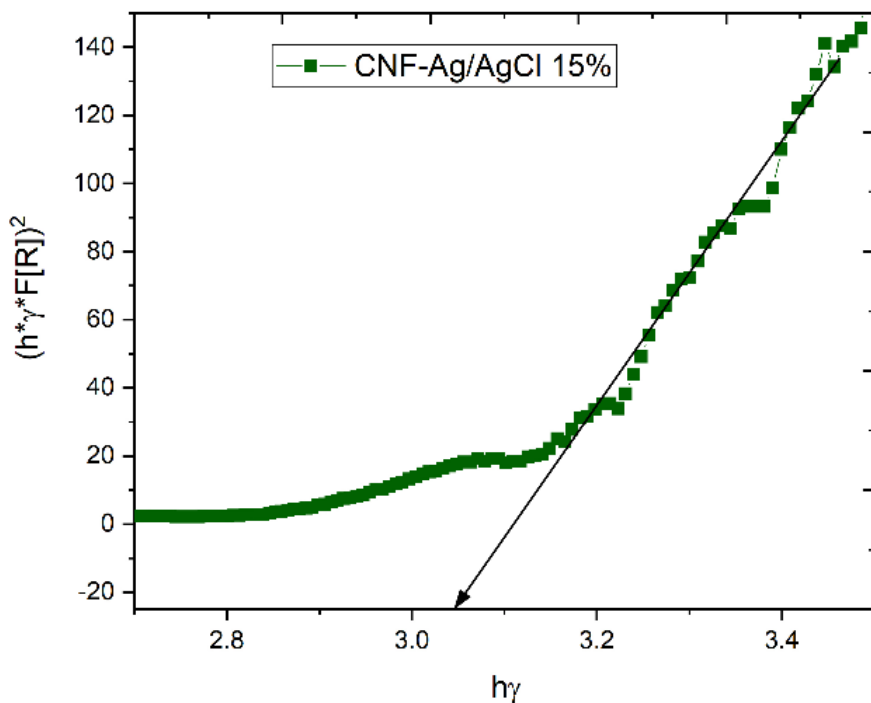


Figura 49: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 15wt%.

En la figura 49 se aprecia el espectro del material Ag/AgCl 15wt% y es notorio el cambio en el ancho de banda prohibida este se recorre hasta casi 3 eV, Lei Ge y col [137] reportaron este ancho de banda para el AgCl. En cristalografía este material exhibió presencia del faceto {111} además de un incremento en el área expuesta por parte del faceto {110}, estos facetos influye directamente en las propiedades ópticas del material, tal como se explicó en el análisis cristalográfico.

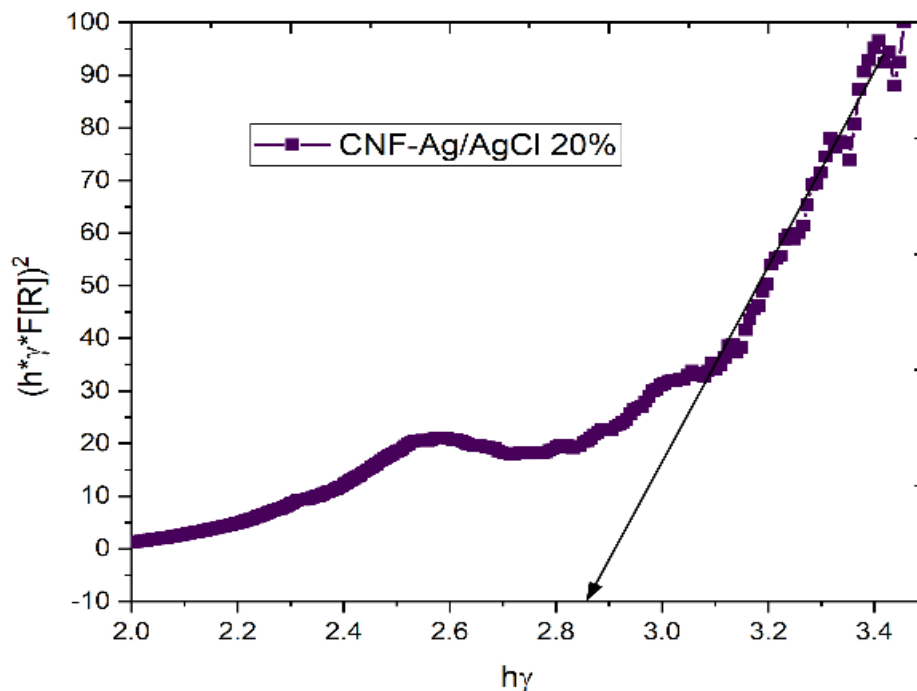


Figura 50: Espectro Kubelka Munk Ag/AgCl 20wt%.

En la figura 49 se observa el último material, el cual aparenta tener una doble zona de activación, ambas en la región visible, sin embargo, la primera es pequeña, así que solo se consideró la de mayor intensidad. Siendo el ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.85 eV. Lin y col [138] reportan un ancho de banda prohibida cercano (2.9 eV), su trabajo se basó en el desarrollo de nanocubos de Ag/AgCl con los facetos {111}, {110} y {100}.

Estos autores determinaron que el incremento de la actividad fotocatalítica de los nanocubos de Ag/AgCl se debió al decremento del ancho de banda prohibida originado por la presencia de estos facetos, los cuales a mayor área expuesta representaba una mejora en las propiedades ópticas. En nuestro caso particular sucede algo similar, por medio del proceso de síntesis estos facetos fueron desarrollándose con concentraciones menores de plata, estos facetos

poseían áreas expuestas inferiores, que no representaban ninguna mejora, sin embargo, al alcanzar la concentración de 15wt% y 20 wt% estos facetos ganan mayor superficie de alta energía, siendo mayor el que posee 20wt%. Es discutible si este último material presenta dos zonas de activación en la región visible, la primera poseería un ancho de banda cercano a los 2 eV, lo que respecta a la segunda zona aún posee un ancho de banda prohibida en la región visible, posicionándolo como una película con capacidades foto activas en la región de luz visible.

Hay que mencionar otro fenómeno ligado a estas propiedades ópticas obtenidas se ajustan el sistema de estructura “Z-Scheme” o esquema Z, los sistemas basados en el esquema Z, son más eficaces al promover la tasa de separación de portadores fotogenerados, esto beneficiando el proceso de transferencia “par electrón-hueco” un ejemplo de Esquema Z se presenta en la figura 51. El núcleo de un esquema Z recae en un proceso de excitación en dos pasos de una estructura tándem, conformadas en este caso por nanopartículas de Ag, posteriormente una segunda parte conformada por una sal de AgX (X=halógeno) [139], la coexistencia de ambas estructuras mejora el rango de absorción del espectro electromagnético, además el contacto de interfaces sólido-sólido entre las nanopartículas de Ag y el AgCl reducen de forma considerable la resistencia eléctrica, beneficiando la formación de una constante Ohmica (esto se verá más a profundidad en la siguiente sección).

Para el presente caso se ubica estos materiales en los esquemas Z tipo A, donde se presenta un material fotocatalítico en este caso el AgCl ($E_g = 3.2$ eV) junto con otro material metálico (nanopartículas de Ag) permite reducir un ancho de banda prohibida ($E_g < 3.2$ eV). Teniendo como resultado un semiconductor el cual absorbe fotones del rango de luz visible y general pares electrón-hueco, mientras que el AgCl por sí solo no es capaz. Las nanopartículas de plata en este caso sirven simultáneamente como el mediador de electrones y como fotosensibilizador, difiriendo del rol común de las nanopartículas formadas de metales nobles en materiales fotocatalíticos, estructurados en un esquema Z.

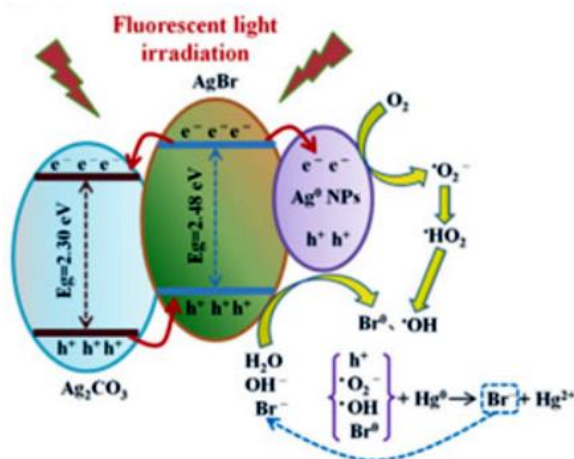


Figura 51: Esquema Z [140]

Las nanopartículas de Ag producen electrones “foto-generados” por medio del efecto SPR bajo radiación de luz visible. Debido al almacenamiento de electrones en los orbitales desocupados más bajos de Ag, esto eleva el nivel de energía de Fermi de las nanopartículas de plata. Posteriormente, los electrones superfluos migran a la BC (Banda de Conducción) del vecino AgCl. Simultáneamente, los electrones foto-generados en la BC del semiconductor (AgCl) se transfieren a las nanopartículas de Ag y combinándose con los huecos en el orbital ocupado más alto de Ag, mientras los huecos foto-generados en la BV (banda de valencia) del semiconductor AgCl siendo posible participar en cualquier interacción fotocatalítica. Beneficiándose de este especial mecanismo, para separar los portadores fotogenerados, el esquema Z del material Ag/AgCl 20wt% exhibe una actividad fotocatalítica superior, para la degradación de compuestos orgánicos. [140-142].

Además, facetas expuestas de materiales semiconductores influyen enormemente en el desempeño fotocatalítico, Huang y col [143] sistemáticamente investigaron el efecto de los facetas expuestas {001} y {101} del TiO₂ en el desempeño fotocatalítico de un sistema conformado por láminas de TiO₂/g-C₃N₄ (esquema Z), observaron una mejoría con los materiales que, presentaban mayor área de facetas expuestas. En este caso al igual que Huang y col se presenta un material con un esquema Z (Ag/AgCl) y además este posee un área expuesta por los facetas {110} y {111}.

3.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la figura 52 se observa los espectros de impedancia correspondientes al sistema Cu/CNF-KOH/Cu, en a) se muestran las señales en un diagrama Nyquist el cual representa una señal electroquímica muy inestable. En altas frecuencias se observa una tendencia de formar un semicírculo: Sin embargo, a bajas y medianas frecuencias este semicírculo no se mantiene. Este comportamiento se ha reportado en algunas membranas iónicas [144], en este caso particular se atribuye a su composición meramente orgánica, sin embargo, en el diagrama de Bode se observa que el ángulo de fase máximo alcanzado es superior a 45, esto indica, que la película presenta un proceso de transferencia de masa, siendo en Nyquist en la última sección del diagrama donde se presenta este fenómeno (bajas frecuencias), cabe mencionar que se tiene ampliamente estudiado los diagramas Nyquist y Bode en un proceso de corrosión del cobre [145] para el presente caso, no se presenta dicho espectro, de esta manera se asevera que, la interacción es película-electrolito, y el electrodo de cobre no es atacado. La presencia de nano estructurados de Ag/AgCl en CNF cambia drásticamente la respuesta de este sistema desarrollando señales más claras de las cuales es posible calcular de manera aproximada la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} y la capacitancia doble capa C_{dl} de cada uno de los materiales.

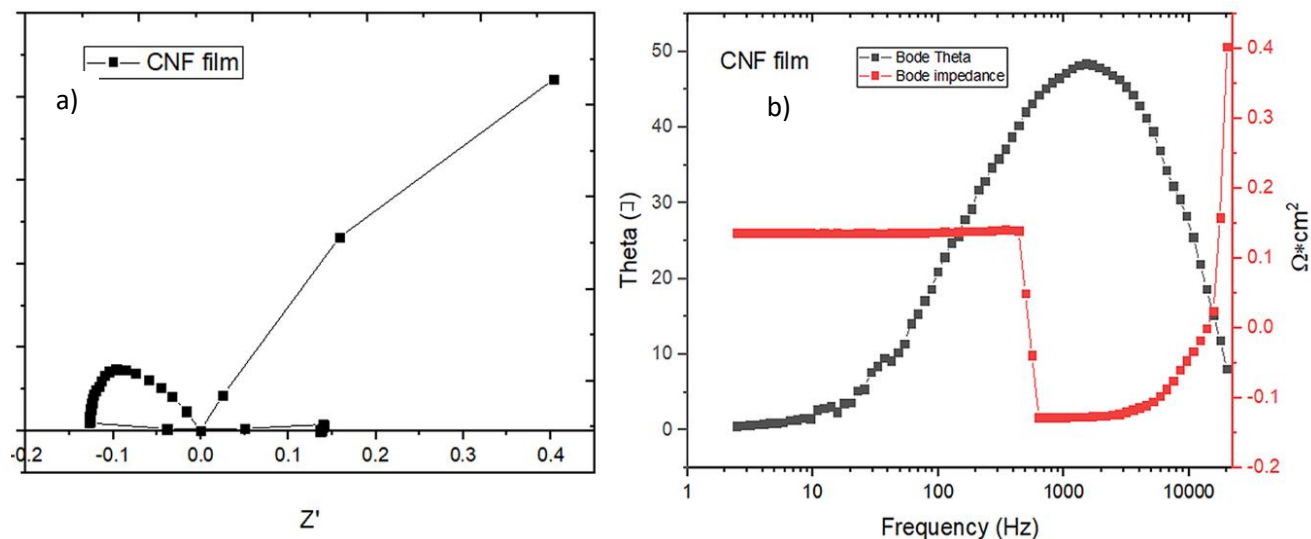


Figura 52: Espectro de Impedancia
Sistema Cu/CNF-KOH/Cu.

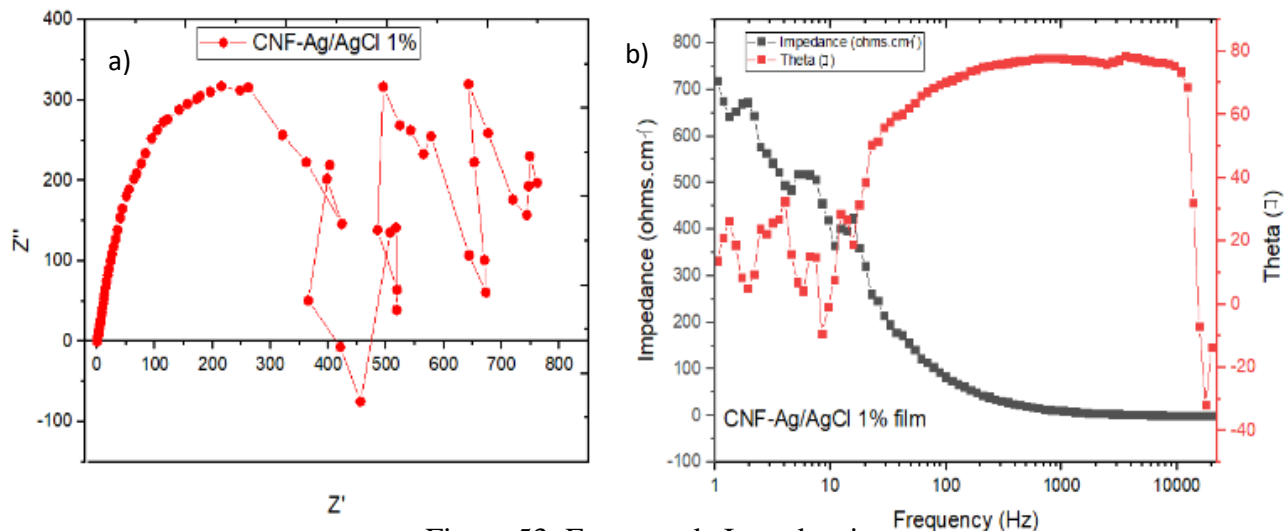


Figura 53: Espectro de Impedancia
Cu/CNF-Ag/AgCl 1%-KOH/Cu.

En la figura 53, muestran los diagramas Nyquist y Bode para el sistema Cu/CNF-Ag/AgCl 1%-KOH/Cu, en a) se observa tendencias de formación de semicírculos, indicando que el sistema está controlado por un proceso de transferencia de carga [146] además se aprecia que el sistema presenta la misma tendencia de formación de un semicírculo, exhibiendo una señal inestable a bajas frecuencias, considerando la cantidad de puntos involucrados en la señal es complejo asumir que se trate de una transferencia de masa, donde se tenga que implementar un elemento Warburg finito. Un elemento de fase constante (CPE) es implementado en lugar de un capacitor puro, debido a que se tomó en consideración la heterogeneidad superficial del electrodo [147] además que, el CPE permite tener más certeza al ajustar la información experimental [148].

En la figura 54, se observa que, a bajas frecuencias presenta señales inestables es posible atribuir a un fenómeno de transferencia de masa (diagrama Nyquist) aunado que su valor máximo de ángulo de fase sobre pasa los 45° , esta información respalda la existencia de transferencia de masa, sin embargo, dicha transferencia sería película-electrolito. A diferencia del sistema anterior, este sistema es posible obtener datos como la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} ($62.6 \Omega \text{ cm}^2$) y la capacitancia de doble capa CPE.

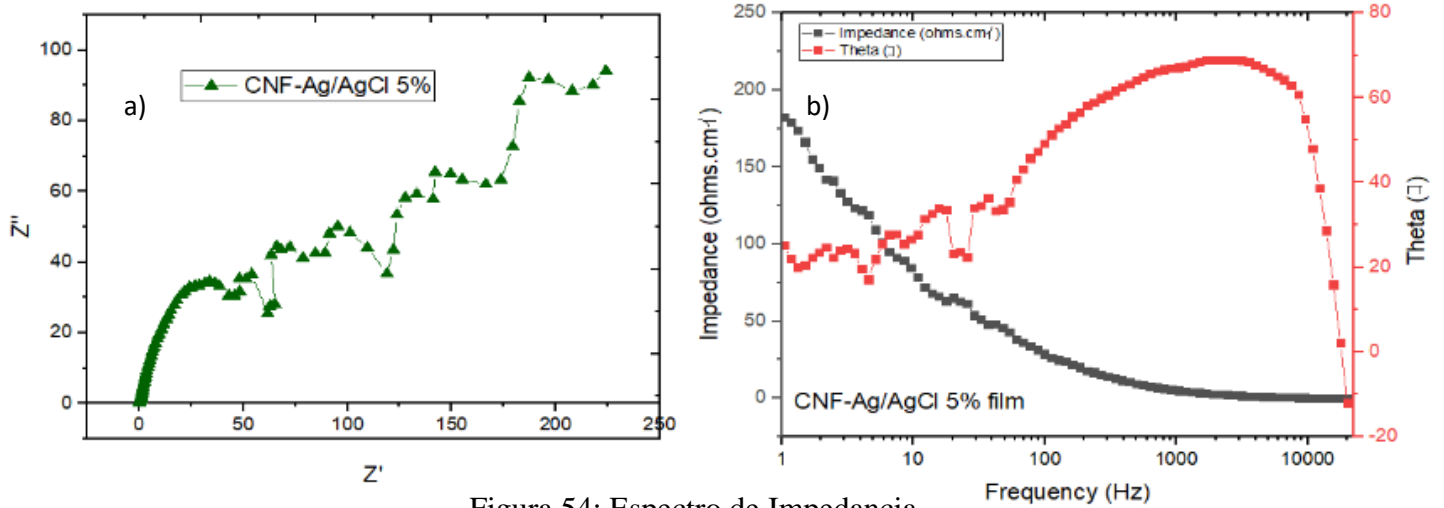


Figura 54: Espectro de Impedancia
Cu/CNF-Ag/AgCl 5%-KOH/Cu.

En la figura 55, se observa claramente un semicírculo completo, una característica de la Resistencia a la transferencia de carga es que al aumentar ésta, el diámetro de la circunferencia es mayor, en este caso se observa que, este diámetro es inferior al resto de los materiales y se ve reflejado en una resistencia ($3.78 \Omega \text{ cm}^2$) siendo una resistencia bastante inferior con una capacitancia de doble capa (Cdl) de $9.3 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ presentando una gran capacidad de almacenamiento de energía eléctrica [149] de $930 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

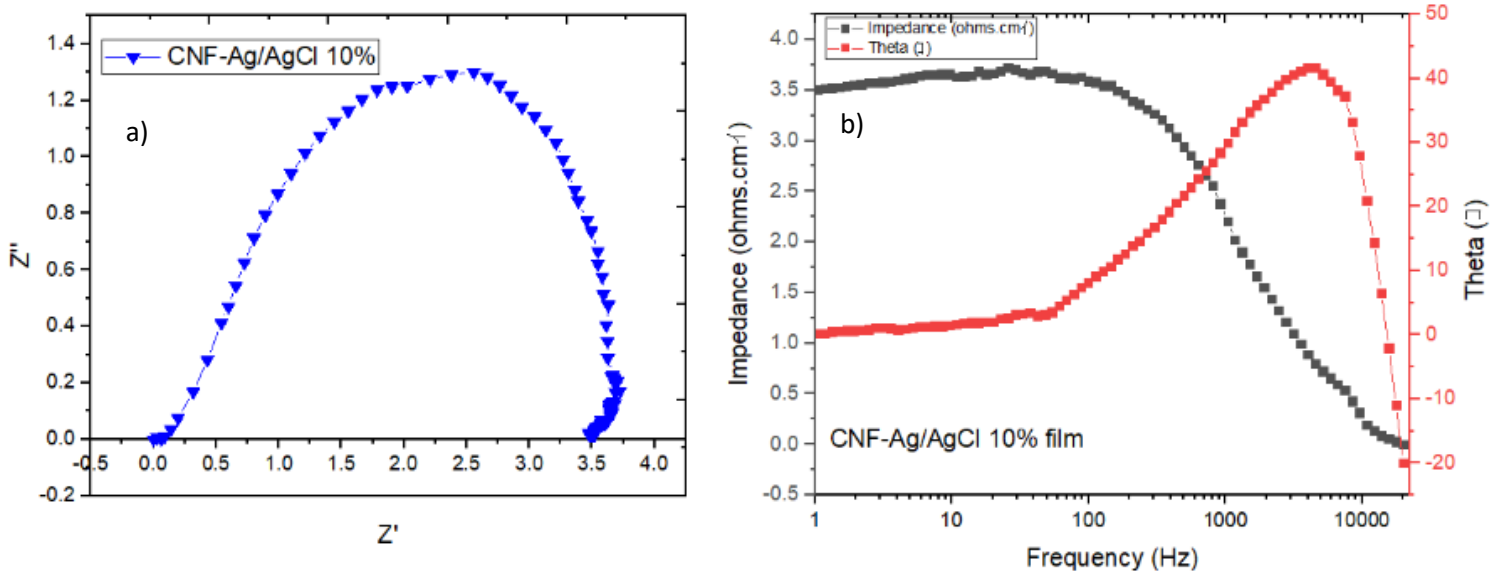


Figura 55: Espectro de Impedancia
Cu/CNF-Ag/AgCl 10%-KOH/Cu.

Es claramente notorio la disminución de la parte imaginaria en el espectro (figura 55), este espectro al igual que los anteriores presenta una perturbación a bajas frecuencias, aunque en mucho menor medida existe la tendencia relacionada con el incremento de plata en las fibras, las propiedades electroquímicas de las películas se ven mejoradas.

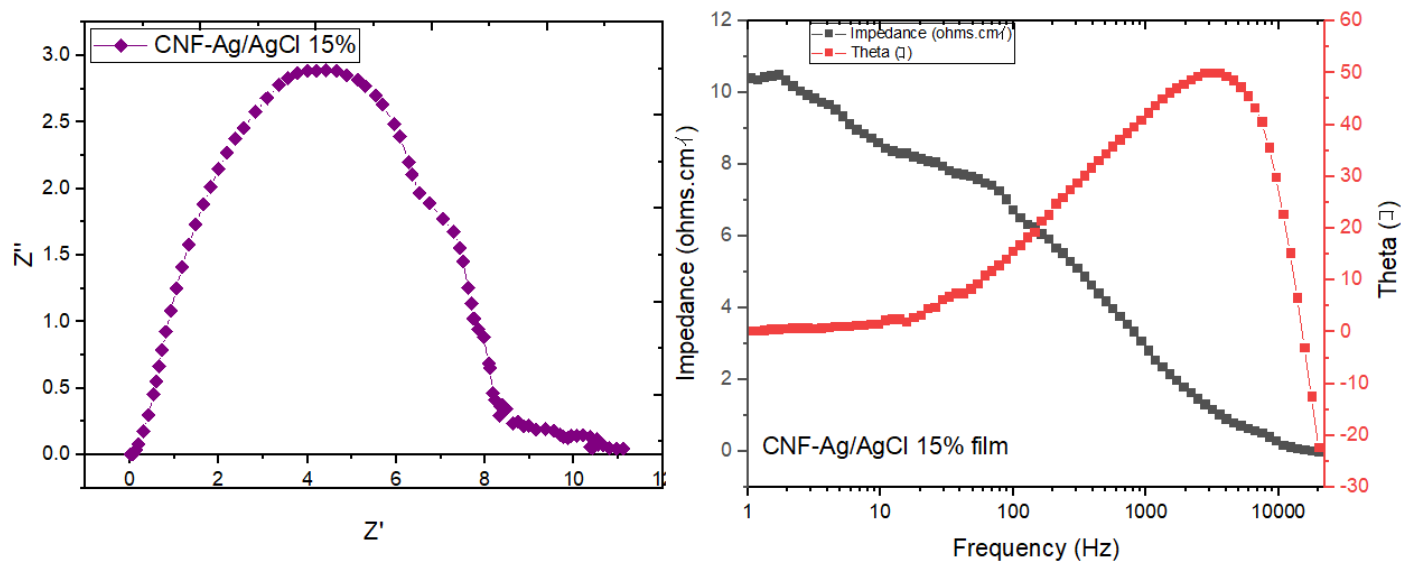


Figura 56: Espectro de Impedancia
Cu/CNF-Ag/AgCl 15%-KOH/Cu.

La figura 56, muestra el sistema con 15wt% de Ag/AgCl, este sistema presenta un semicírculo con una ligera perturbación en frecuencias bajas, este material al igual que el anterior presenta excelentes propiedades electroquímicas, una baja Resistencia a la transferencia de carga $7.9 \Omega \text{ cm}^2$ además exhibe una capacitancia de doble capa de $5.83 \cdot 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, demostrando una capacidad de almacenamiento de energía bastante remarcable. Este material presenta un incremento ligero en su resistencia a la transferencia de carga, hay que recordar que a partir de este material y el próximo, poseen estructuras cristalinas diferentes al anterior, presentando más especies de AgCl y facetas de alta energía orientados al desempeño foto activo.

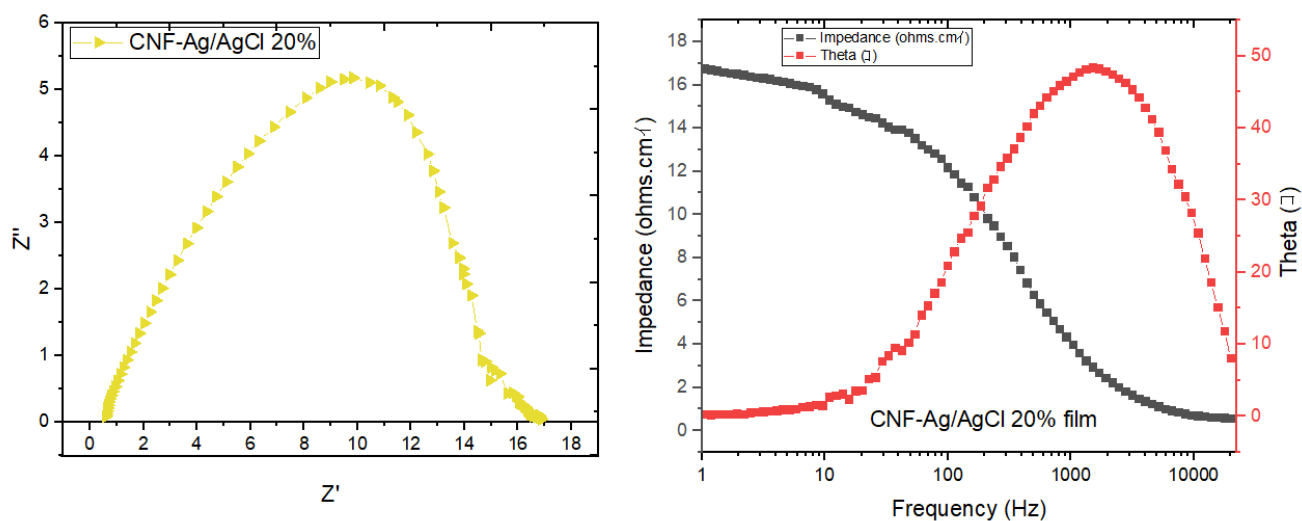


Figura 57: Espectro de Impedancia
Cu/CNF-Ag/AgCl 20%-KOH/Cu.

Finalmente, el espectro perteneciente al sistema Cu/CNF-Ag/AgCl 20%-KOH/Cu se presenta en la figura 57, presentando un semicírculo claramente definido y al igual que todos los sistemas, en bajas frecuencias presenta una señal inestable. Presentando Excelentes propiedades electroquímicas con una resistencia a la transferencia de carga de $15.8 \Omega \text{ cm}^2$. Los materiales con 10, 15 y 20 wt% son los que presentaron una menor resistencia a la transferencia de carga, esto sugiere una cinética favorable (un transporte de carga más eficiente y rápido) [150]. El incremento en la capacitancia es debido al incremento de la concentración de los nano estructurados, puesto que el espesor del film se incrementa también. Se ha reportado en literatura que un mayor espesor mayor capacitancia [151]. Los diagramas de Impedancia fueron ajustados usando el circuito propuesto en el software ZVIEW. Los valores obtenidos posterior al ajuste son presentados en la tabla 12.

Tabla 15: Resistencias, Capacitancia doble capa y CPE.

System	Rohmic (Ω cm ²)	Rct (Ω cm ²)	Cdl (F cm ⁻²)	CPE (s ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)
Cu/CNF-KOH/Cu	-	-	-	-
Cu/CNF-Ag/AgCl-KOH/Cu 1%	7.03 E-1	551	4.07 E-5	8.76E-1
Cu/CNF-Ag/AgCl - KOH/Cu 5%	2.3 E-1	62.6	1.23 E-4	8.36E-1
Cu/CNF-Ag/AgCl - KOH/Cu 10%	1.59 E-1	3.78	9.3 E-4	6.64 E-1
Cu/CNF-Ag/AgCl - KOH/Cu 15%	1.66 E-1	7.9	5.83E-4	6.99 E-1
Cu/CNF-Ag/AgCl - KOH/Cu 20%	5.19 E-1	15.8	3.6 E-4	7.25 E-1

Para entender los procesos de almacenamiento en la doble capa, se describen múltiples modelos de esta. Por ejemplo, el primer modelo que describió dicho fenómeno fue desde un punto de vista de un condensador basado en un modelo físico, en el cual una capa de iones es adsorbida a la superficie del metal (Figura 58), este modelo es atribuido a Helmholtz en 1879. En este modelo la interface entre el electrodo y el electrolito se genera una diferencia de potencial, lo que ocasiona un ordenamiento de las cargas hasta que el sistema alcanzara un equilibrio eléctrico, y sobre la superficie del electrodo se halla formado una capa de carga electrostática denominada “capa de Helmholtz”, ya sea por adsorción de iones o moléculas, o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución [152,153]

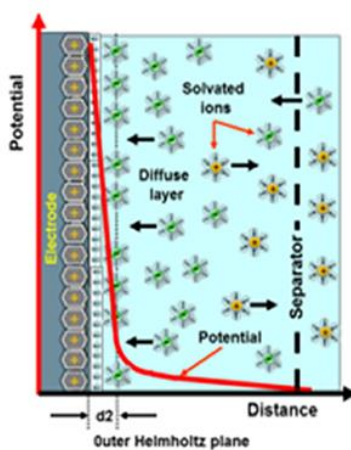


Figura 58: Efecto doble capa electroquímica.

Sin embargo, Gouy y Chapman sugirieron que la estructura de la doble capa no es rígida como el modelo propuesto por Helmholtz, sino difusa debido a la agitación térmica de los iones en la solución y a las fuerzas eléctricas entre estos iones. Siendo el modelo propuesto por Graham el cual es utilizado como el esquema moderno cualitativo de la doble capa en una interfaz metal-solución:

-La fase metálica (en este caso el film) posee una carga eléctrica neta debida a un exceso o déficit de electrones.

-La carga esta confinada a una capa tan delgada en la superficie del metal (film) que puede considerarse bidimensional.

-La capa de Helmholtz sobre el lado de la solución de la interface contiene moléculas de disolvente, electrolito y/o algunas veces moléculas neutras adsorbidas sobre el metal.

-Si dichas moléculas presentan dipolos (ej agua), estos se orientarán de acuerdo con la carga del metal.

Las películas presentaron una fuerte capacidad de adsorción de los iones de KOH, es debido a ello los valores de Cdl obtenidos.

Si consideramos el estudio cristalográfico, espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa y la espectroscopia de impedancia, se concluye que tres materiales poseen las mejores propiedades ópticas y electroquímicas. En la figura 59 se muestra las diferencias estructurales de cada uno de estos materiales, El material con 10wt% mantiene su estructura cristalina cúbica con un ligero faceto de AgCl, el siguiente material presenta el segundo faceto de alta energía que asemeja a un “borde limado” en unos de sus vértices, en este material dicho faceto no expone una gran área. Sin embargo, el material con 20% posee una mayor área expuesta, teniendo como resultado una mejora cuantiosa de la reducción en la energía de fermi para la activación de dicho material.

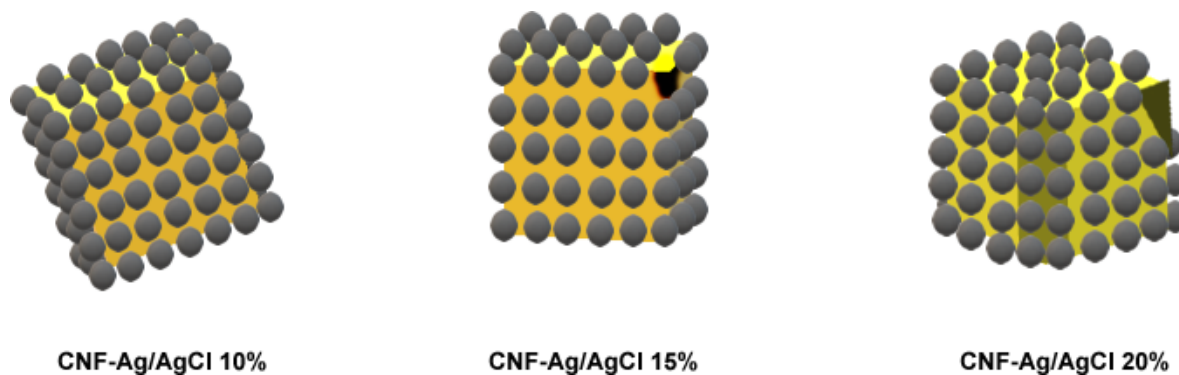


Figura 59: Estructura quasi-cúbica.

En una comparación de las propiedades ópticas (figura 60) se aprecia claramente como los facetos influyen directamente en dicha propiedad mostrando un decremento conforme al incremento de Ag/AgCl presente en el film, teniendo una diferencia de casi 27% del ancho de banda prohibida entre el material con 10wt% y el 20 wt%, siendo este último, el material que poseería un mayor desempeño bajo un rango de luz visible.

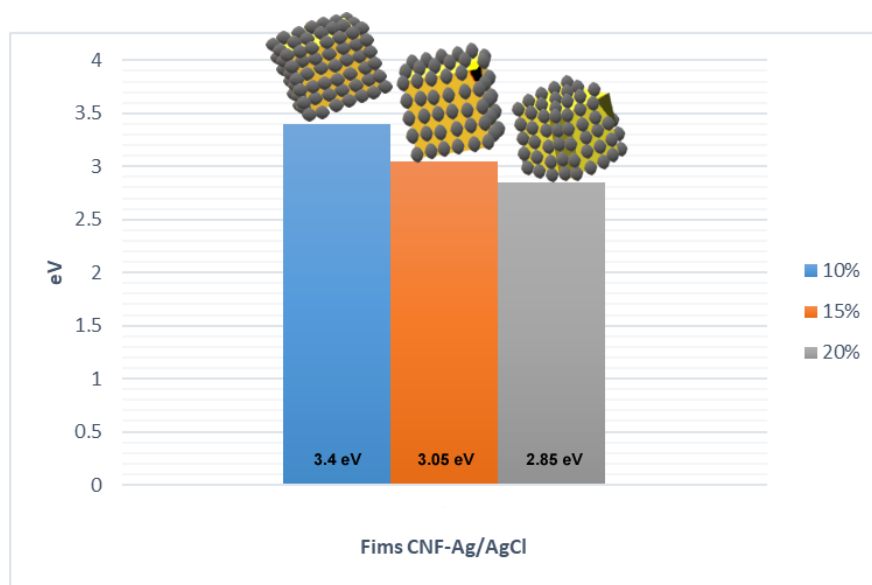


Figura 60: Comparación del Bandgap.

La incorporación de los nanoestructurados en las fibras de celulosa representa un gran acierto, pues las fibras logran estabilizar dichas estructuras, lo que siempre ha conllevado una

dificultad en el proceso de síntesis de nanocubos de Ag/AgCl. La matriz de celulosa proporciona un soporte idóneo pues no solo mantiene la estabilidad de los nanoestructurados, sino que, no interfiere en sus propiedades Böttiger J. y Chechenin N. [154] en su trabajo explican que la contribución de un substrato o soporte es esencial al momento de elegir un material a implementar como soporte, pues si sus propiedades individuales son sobresalientes, pero, si al estar en conjunto con otro material las propiedades del compuesto se ven comprometidas es preponderante la selección de otro material, que aunque individualmente sus propiedades no sean las mejores, al menos no infiera negativamente en las propiedades del compuesto, siendo un caso ideal que ambas partes contribuyan favorablemente en las propiedades. En este caso las nanofibras y los nanoestructurados de plata coexisten en una sinergia, siendo los nano estructurados quienes doten a las fibras de mayor cristalinidad (incremento de la cristalinidad con el aumento del Ag/AgCl wt%), y la oxidación de la fibra permite una distribución homogénea y un soporte que permite anclar de forma afectiva las nanoestructuras sin verse comprometidas las propiedades ópticas.

El fundamento del desarrollo del presente trabajo es la implementación de los películas de CNF-Ag/AgCl como recubrimiento para electrodos, y la Espectroscopia de Impedancia indicó, que tres materiales poseen excelentes propiedades para cumplir con dicha función, nuevamente son los materiales CNF-Ag/AgCl 10%, 15% y 20% quienes presentaron resistencias a la transferencia de carga muy bajas (buena conductividad), capacitancias de doble capa que demuestran una capacidad alta para el almacenamiento de energía eléctrica.

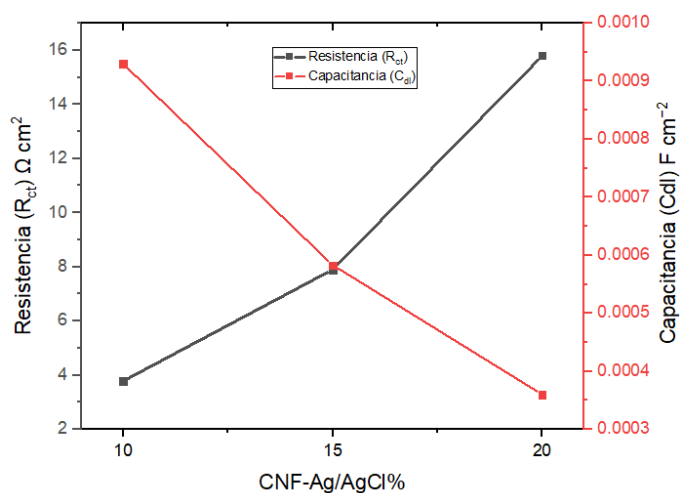


Figura 61: Comparación del Rct y Cdl.

La figura 61 muestra la relación “resistencia a la transferencia de carga” y la “Capacitancia doble capa”, se observa claramente que, el material CNF-Ag/AgCl 10% presenta la menor de las resistencias, además de la mayor Capacitancia de doble capa, estas dos propiedades indican que es un material que no tendría inconveniente en fungir como recubrimiento de electrodos, pues permitiría el paso de electrones con facilidad. El material CNF-Ag/AgCl 15% presenta un incremento en su Resistencia siendo poco más del doble comparado con CNF-Ag/AgCl 10%, además presenta un decremento en su capacitancia de doble capa, sin embargo, estos valores de R_{ct} y C_{dl} no son valores despreciables, debido a que la R_{ct} sigue siendo baja comparada a otros sistemas. Por último, el material CNF-Ag/AgCl 20% Como se observa en el gráfico, fue el que presentó la capacitancia más pequeña y una resistencia mayor que los otros dos, posiblemente los materiales con 15wt% y 20wt% presentaron dichas propiedades debido al incremento de la especie AgCl, lo que coincidiría con los análisis cristalográficos y Raman.

4 CONCLUSIONES

En función de los objetivos propuestos, la presente investigación se centró en el desarrollo de un proceso de síntesis para la incorporación de nanoestructurados de plata en una matriz de nanofibras de celulosa, y su caracterización, con la finalidad de una posible aplicación en el área de desarrollo de electrodos para el almacenamiento de energía. Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente.

La incorporación del nitrato de plata durante el proceso de oxidación de las fibras resulta en un proceso exitoso, debido a la presencia de los nanoestructurados en las nanofibras otorgando una coloración lila-morada a la suspensión de CNF-Ag/AgCl. De esta manera se desarrolló un proceso “single step, in situ”, un proceso económico y amigable al medio ambiente debido a la naturaleza del proceso y de los reactivos implementados.

La espectroscopia Raman e FTIR mostraron que el proceso de TEMPO oxidación había generado los grupos funcionales esperados en las fibras, siendo la espectroscopia Raman la que arrojara los resultados de la presencia de enlaces C-O-Ag en las fibras, este dato es fundamental, es un claro indicativo de que el anclaje de plata en las fibras fue efectivo. Por otro lado, esta técnica brindó la información para conocer el tipo del complejo de plata formado por el proceso de síntesis.

El análisis cristalográfico reafirma la presencia de AgCl en las fibras, pero no solo eso, debido a los patrones de difracción mostrados se concluye que los nanoestructurados cristalinos son estructuras cúbicas de Ag/AgCl corroborado por las cartas difractográficas, estos nanocubos presentan facetos de alta energía con mayor área expuesta con forme se incrementa la concentración de plata. Es posible explicar que, las señales originadas por las estructuras Ag pertenecen a las estructuras que se encuentran en contacto con las fibras, las cuales también son responsables de los desplazamientos Raman de las bandas C-O-Ag, y sobre esas estructuras ocurre el crecimiento de los cubos, de esta manera la figura 62 representa lo anterior descrito.

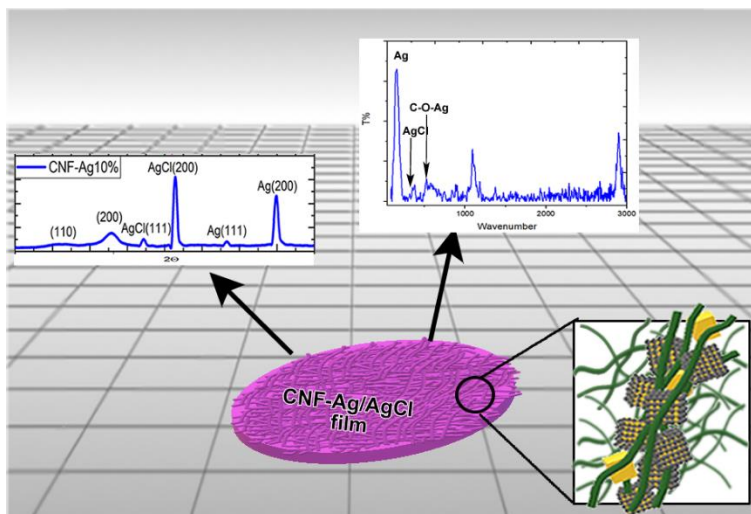


Figura 62: Estructura Films.

Con la información anterior, se concluye que, las películas de CNF-Ag/AgCl 1wt%-20wt% presentan este tipo de enlaces (C-O-Ag) y que, el incremento del wt% de plata en las fibras propicia el incremento de la especie de AgCl por la interacción con más plata. Los estudios de propiedades ópticas muestran que, a mayor cantidad de nano estructurados presentes en las fibras el ancho de banda decrece, a tal grado que el material con 20wt% es activo en luz visible, incluso podría llegar a ser considerado como un material para el desarrollo de celdas solares.

Debido a su estructura de esquema Z, la sinergia entre las nanopartículas de plata y el AgCl propician una recombinación del par electrón-hueco, es por lo que el material con 20wt% presenta dicho ancho de banda prohibida, sin embargo, cabe mencionar que, también este material presenta mayor área expuesta perteneciente al faceto {110}, y un incremento del área expuesta del faceto {111}, los cuales propician esta propiedad fotoactiva, como anteriormente se mencionó. En otras palabras, el esquema Z y estos facetos permiten que, los nanoestructurados presenten activación en el rango de luz visible.

El estudio de Espectroscopia de impedancia demuestra que los mejores materiales fueron los que contenían 10wt%, 15wt% y 20 wt%, siendo en concreto el material con 10wt% como el idóneo para el desarrollo de materiales para electrodos o sus recubrimientos, debido a que

posee baja resistencia a la transferencia de carga esto permite el flujo de electrones, y una alta capacitancia doble capa posibilitando almacenar de forma considerable energía eléctrica. Con base a las caracterizaciones realizadas es posible afirmar que, tres materiales poseen la capacidad de fungir como elemento para el desarrollo de electrodos dirigidos para el almacenamiento de energía, estas películas son elaborados por una ruta de síntesis que no requiere de condiciones particulares, y reactivos de bajo costo, estas circunstancias incrementan la funcionalidad de las películas. La celulosa ha demostrado ser un excelente material para el soporte de nanoestructurados, permitiendo el anclaje en su estructura de nanoestructurados cúbico de Ag/AgCl sin menguar las propiedades de estos mismos, sino todo lo contrario, permitiendo el desarrollo de películas flexibles las cuales presentan fotoactividad en rango de luz visible y una capacidad de almacenamiento de energía, además de ser un material biodegradable y no perjudicial al ambiente. En este trabajo no se buscó usar la celulosa como un filtro separador de electrodos, sino que se presentó como un material el cual actuara como un recubrimiento de electrodos, llevando a este polisacárido a terrenos del almacenamiento de energía.

REFERENCIAS

- [1] E. Fortunati, M. Peltzer, I. Armentano, L. Torre, A. Jiménez, J. Kenny “Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites”. *Carbohydrate polymers* 2012, 90(2): 948-956.
- [2] C. Baillie “Green composites: polymer composites and the environment” Woodhead Publish Limited Published by Elsevier, 2004.
- [4] Sasithorn Kongruang “Bacterial Cellulose Production by *Acetobacter xylinum* Strains from Agricultural Waste Products” *Appl Biochem Biotechnol* 2008, 148:245-256.
- [5] Basavaraj S. Hungund, Gupta S. G. “Production of bacterial cellulose from *Enterobacter amnigenus* GH-1 isolated from rotten apple” *World J. Microbiol Biotechnol* 2010, 26:1823-1828.
- [6] Eder Uzziel Pulido Barragan, Carlos Fernando Castro Guerrero, Ana María Zamudio, Ana Beatriz Morales Cepeda*, Thomas Heinze, Andreas Koschella “Isolation of Cellulose Nanocrystals from *Thypha domingensis* Named Southern Cattail Using a Batch Reactor.” *Fibers and Polymers* 2019, 20, 1136-1144.
- [7] Klemm D., Heublein B., Fink H-P., Bohn A. “Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44:3358-3393.
- [8] Siqueira G., Bras J., Dufresne A. “Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications” *Polymers.* 2010; 2:728-765.
- [9] Akihiro Azetsu, Hirotaka Koga, Akire Isogai, Takuya Kitaoka “Synthesis and Catalytic Features of Hybrid Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanofibers” *Catalysts* 2011, 1, 83-96; doi: 103390/catal1010083.
- [10] Olsson R. T, Kraemer R., Lopez-Rubio A., Torres-Giner S., Ocio M. J., Lagaron J. M. “Extraction of Microfibrils from Bacterial Cellulose Network from Electrospinning of Anisotropic Biohybrid Fiber Yarns”. *Macromolecules*, 2010, 43, 4201-4209.

- [11] Suchy M., Kontturi E., Vuorinen T. "Impact of drying on wood ultrastructure: similarities in cell wall alternation between native wood and isolated wood-based fibers." *Biomacromolecules*, 2010, 11(8):2161-8, doi 10.1021/bm100547n.
- [12] Ramaraju Bendi, Toyoko Imae "Renewable catalyst with Cu nanoparticles embedded into cellulose nanofibers film" *RSC adv.* 2013, DOI:10.1039/C3RA42689K.
- [13] Wei Luo, Jenna Schardt, Clement Bommier, Bao Wang, Joshua Razink, John Simonsen, Xiulei Ji "Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries" *J. Mater. Chem. A.*, 2013, 1, 10662.
- [14] Masaya Nogi, Changjae Kim, Tohru Sugahara, Tetsuji Inui, Tsukasa Takahashi, Katsuaki Suganuma "High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofibers paper" *Applied Physics Letter*, 2013, 102, 181911, DOI: 10.63/1.4804361.
- [15] Pushparaj, Shaijumon MM, Kumar A., Murugesan S., Vajtai R., Linhardt R.J., Nalamasu O., Ajayan P.M "Flexible energy storage devices bases on nanocomposites paper" *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, 104, 13574-13577.
- [16] Masaya Nogi, Makoto Karakawa, Natsuki Komoda, Hitomi Yagyu, Thi Thi Nge "Transparent Conductive Nanofiber Paper For foldable solar Cells" *Scientific Reports* 2015, (5), 17254.
- [17] Müller D., Mandelli J. S., BSoares B. G., Porto L. M., Rambo C. R., Barra G. M. O. "Electrically conducting nanocomposites: preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC)" *Cellulose* 2012, 19, 1645-1654.
- [18] Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., & Nicole, L. "Chimie douce: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials" *C. R. Chim.* 2010, 1, 3 - 39.
- [19] Nevell T.P. Zeronian S.H. "Cellulose chemistry and its application" Wiley 1985, New York.

- [20] Toumis G.T. "Structure, properties and utilization. Science and technology of wood." Van Nostrand Reinold, 1991, New York, p 494.
- [21] Zimmermann T., Pohlerand E., Geiger T. "Cellulose fibrils for polymer reinforcement." Adv. Eng. Mater., 2004, 6, 9
- [22] Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., Zeng H.M. "Effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites" Compos. Sci. Technol. 2001, 61:1437-1447.
- [23] Bledski A.K, Gassan J., "Composites reinforced with cellulose-based fibers" Prog. Polym. Sci. 1999, 24:221-274.
- [24] Franco P.H.J., Valdez-Gonzalez M. "Fiber-matrix adhesion in natural fibre composites". In: Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T (eds) Natural fibers, biopolymers and biocomposites. CRC, Boca Raton, 2015, p 37.
- [25] Oke I.W. "Nanoscience in nature: Cellulose Nanocrystals. Studies by undergraduate researchers at Guephl, Winter, 2010, 3:77-80.
- [26] Alemdar A., Sain M. "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls" Bioresour Technol 2008, 99:1664-1671.
- [27] Cherian B.M., Pothan L.A., Nguyen-Chung T., Menning G., Kottaisamy M., Thomas S. "A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization" J. Agri. Food Chem. 2008, 56:5617-5327.
- [28] Mora'n J.I., Alvarez V.A., Cryas V.P., Vázquez A. "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers" Cellulose 2008, 15:149-159
- [29] Wang B., Sain M., Oksman K., "Study of structural morphology of hemp fibre from the micro to the nanoscale" Appl. Compos. Mater. 2007, 14:89-103.
- [30] Zuluaga R. Pataux J.L., Restrepo A., Mondragon I., Gañan'n"Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization" Cellulose 2007, 14:585-592.

- [31] Ring D.F., Nashed W., Dow T., inventors; Johnson & Johnson Products, Inc., assignee. Microbial polysaccharide articles and methods of production patent. USAA, US 4655758 A. 1987.
- [32] Takashi Nishino, Kiyofumi Takano, Katsuhiko Nakamae, Kiyoshi Saitaka, Shyuichi Itakura, Jun'ichi Azuma, Keizo Okamura "Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose triesters" *J. of Poly. Scien. B polymer Physics*, 1995, 33,1647.
- [33] Serge Rebuillat, Fernand Pla "State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: a Review of available Data and Industrial" *Journal of Biomateriales and Nanobiotechnology*, 2013, 4, 165.
- [34] Chaturubhuj K. Saurabsh, Asniza Mustapha, M. Mohd. Masri, A. F. Owolabi, M. I. Syakir, Rudi Dungani, M. T. Paridah, M. Jawaid, P. S. Abdul Khalil "Isolation and characterization of cellulose Nanofibers from *Gigantochlia scortechihii* as Reinforcement Material" *Journal of Nanomaterials*, 2016, ID 4024527, 1-8 p.
- [35] Huang X. J., Chen P. C., Huang F., Ou Y., Chen M. R., Xu Z, K. "Immobilization of *Candida rugose* lipase on electrospun cellulose nanofiber membrane" *Journal of Molecular Cata. B: Enzymatic* 2011, 70(3-4), 95-100.
- [36] Ma H., Burger C., Hsiao B. S., Chu B., "Ultra-fine Cellulose Nanofibers: New nanoscale materials for water purification" *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21(21),7507.
- [38] Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging application" *Trends in food Science and Technology* 2007, 18(2), 84-95.
- [39] Fang Z., Zhu H., Yuan Y., Ha D., Zhu S., Preston C., Hu L. "Novel nanostructured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells" *Nano Letters* 2014, 14(2), 765-773.
- [40] Hsieh M., Kim C., Nogi M. Sugauma K. "Electrically conductive line son cellulose nanopaper for flexible electrical devices" *Nanoscale* 2013, 5(19), 9289-95.
- [41] Nyholm L., Nyström G., Mihranyan A., Strømme M. "Toward Flexible polymer and paper-based energy storage devices" *Advanced Materials*, 2011, 23(33), 3751-3769.

- [42] Chun C.J., Choi E.S., Lee E.H., Kim K.H., Lee S.Y. "Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries" *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32), 16618-16626.
- [43] Theopisti Christoforou, Charalabos Doumanidis "Biodegradable Cellulose Acetate Nanofiber Fabrication via Electrospinning" *Nanoscience and Nanotechnology* 2010, 10, 6226-6233.
- [44] Yun Chen, Changhua Liu, Peter R. Chang, Xiaodong Cao, Debbie P. Anderson "Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowiskers hydrolyzed from pea hull fiber: Effect of hydrolysis time" *Carbohydrate Polymer* 2009, 76, 4, 607-615.
- [45] Daniel Bondeson, Aji Mathew, Kristiaan Oksman "Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis" *Cellulose* (2006) 13:171-180.
- [46] Abdel-Halim, Emam H.E., El-Rafie M.H. "Preparation and characterization of water soluble poly(acrylic acid) hydroxypropyl cellulose composite" *Carbohydrate Polymer* 2008, 74, 783-786.
- [47] Kluzina S.I., Mikhailov A.I. "Oxidation of macroradicals in cellulose and cellulose nitrate" *Polymer Science* 1990, 32,4, 619-625.
- [48] Karin Missoum, Mohamed Naceur Belgacem, Julien Bras "Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A review" *Materials* 2013,6, 1745-1766.
- [49] Surached Eartrakulpaiboon, Nattaporn Tonanon "Parparation of microcrystalline cellulose from dissolving cellulose by cryo-crushing and acid hydrolysis" *International Conference on Science and Technology* 2015,188-190.
- [50] Zimmermann T., Bordeanu N., Strub E. "Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcement Potential" *Carbohydrate Polymers* 2010,79, 1086-1093.

- [51] Denis Mihaela P., Petronela Nechita, Horia Iovu, Michaela Doina I., Marius Ghiurea, Daniela Serban “Composites from polypropylene and cellulose microfibrils obtained by mechano-chemical treatments” *Materiale Plastice* 2007, 44, 3, 195-198.
- [52] Akira Isogai, Tsuguyuki Saito, Hayaka Fukuzumi “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers” *Nanoscale*, 2011,3, 71-85.
- [53] Maier S.A., Brongersma M.L, Kik P.G., Meltzer S., Requicha A.A., Atwater H.A. “Plasmonics-A Route to Nanoscale Optical Devices” *Advanced Materials* 2001, 13,18, 1501-1505.
- [54] Ziwei Deng, Min Chen, Limin Wu “Novel Method to Fabricate SiO₂/Ag Composite Spheres and their Catalytic, Surface-Enhanced Raman Scattering Properties” *J. Phys. Chem.* 2007, 111, 31, 11692-11698.
- [55] Kim Y.H., Lee D.K., Cha H.G., Kim C.W., Kang Y.C., Kang Y.S. “Preparation and characterization of the antibacterial Cu nanoparticles formed on the surface of SiO₂ nanoparticles” *J. Phys. Chem. B.* 2006, 14; 110(49): 24923-8.
- [56] Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, Wei qian, Mostafa A. El-Sayed “Cancer Cell Imaging and Photothermal therapy in the Near-Infrared region by Using Gold Nanorods” *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6, 2115-2120.
- [57] Jin R., Cao Y.C, Hao E., Métraux G.S., Schatz G.G., Mirkin C.A. “Controlling anisotropic nanoparticles growth through plasmon excitation” *Nature* 2003, 425 (6957):487-90.
- [58] Ahmad R. Shahverdi, Sara Minaeian, Hamid Reza Shahverdi, Hossein Jamalifar, Ashraf-Asadat Nohi “Rapid Synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of *Enterobacteria*: A novel biological approach” *Process Biochemistry* 2007, 42, 919-923.
- [59] Sau T.K, Rogach, A. L., Jäckel F., Klar T. A., Feldmann J. “Properties and application of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles” *Adv. Mater.* 2010, 22, 1805-1825.
- [60] Link S., El-Sayed M. A., “Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals” *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2003, 54, 331-366.

- [61] Nath N., Chilkoti A., Radiative Decay Engineering: Lakowicz J., Geddes, C. D., Eds.; In Topics in Fluorescence Spectroscopy; “Noble Metal Nanoparticle Biosensors” Springer Science+Business Media, Inc.: New York, 2005, 8, 353-380.
- [62] Lindsay S. M., “Introduction to Nanoscience”; Oxford University Press Inc.: New York, 2010, 329-331.
- [63] Zhao J., Sherry L.J. Schatz G.C., Duyn R.P. IEEE J. Sel Top Quantum Electron, 2008, 14, 1418-1429.
- [64] Hohenau A., Leitner A., Aussenegg F.R., Surface Plasmon Nanophotonics; Brongersma, M. L., Kik P. G., Eds: In Optical Sciences; Springer: Dordrecht, Netherlands, 2007, 11-25.
- [65] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. “The optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment” J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 668-677.
- [66] Anker J. N., Hall W. P., Lyandre O., Shah N. C., Zhao J., Duyn R. P. “Biosensing with plasmonic nanosensor.” Nat. Mater. 2008, 7, 442-453.
- [67] Petryayeva E., Krull U. J. “Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing--a review” Anal. Chim. Acta, 2011, 706, 8-24.
- [68] Cobley C.M., Skrabalak S. E., Campbell D.J., Xia, Y. “Shape Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications Plasmonics 2009, 4, 171-179.
- [69] Dement'eva O.V., Rudoy V.M. “Colloidal synthesis of new silver-based nanostructures with tailored localized surface plasmon resonance” Colloid J., 2011, 73, 724-742.
- [70] Sun Y., Xia Y. “Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm” Analyst, 2003, 128, 686-691.
- [71] Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C., Tominaga J., Murakami H., Ohki Y., Yoshida N., Watanabe T., J. “A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide” Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1676-1680.

- [72] Elahifard M. R., Rahimnejad S., Haghghi S., Gholami M.R. "Apatite-Coated Ag/AgBr/TiO₂ Visible-Light Photocatalyst for Destruction of Bacteria" *J. Am Chem. Soc.*, 2007, 129, 9552-9553.
- [73] Hu C., Lan Y., Qu J., Hu X., Wang A."Ag/AgBr/TiO₂ Visible light Photocatalyst for Destruction of Azodyes" *J. Phys. Chem B* 2006, 110, 4066-4072.
- [74] Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver" *Chem Eur. J.* 2005, 11, 454-463.
- [75] Daili Feng, Yanhui Feng, Siwei Yuan, Xinxin Zhang, Ge Wang "Melting behavior of Ag nanoparticles and their clusters" *Applied Thermal Engineering* 2017, 111, 1457-1463.
- [76] Nair L.S., Laurencin C.T. "Silver nanoparticles: synthesis and therapeutic application" *J. Biomed. Nanotechnol.* 2007,3,301-316.
- [77] Cao G. "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications" Imperial College Press: London, 2004.
- [78] Chen M., Wang L.Y., Han J.T., Zhang J.Y., Li Z.Y., Qian D.J. "Preparation and study of polyacrylamide-stabilized silver nanoparticles through a one-pot process." *J. Phys. Chem. B* 2006,110,11224-31.
- [79] Das M.R., Sarma R.K., Borah S.Ch., Kumari R., Deshmukh A.B., Shelke M.V., Sengupta P., Szunerits S., Boukherroub R. "The synthesis of citrate-modifies silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide nanosheets and their antibacterial activity" *Colloids Surf. Biointerfaces* 2013, 1; 105:128-36.
- [80] Dong X., Ji X., Wu H., Zhao L., Li J., Yang W., "Chape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction" *J. Phys. Chem C* 2009, 113, 6573-6576
- [81] Caswell K. K., Bender C.M., Murphy C. " Seedles, Surfactantless Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowires" *J. Nano Lett.* 2003, 3, 667-669.
- [82] Zhou G., Lü M., Yang Z., Zhang H., Zhou Y., Wang S., Wang S., Zang A. "Surfactant-assisted synthesis and characterization of silver nanorods and nanowires by aqueous solution approach" *J. Cryst. Growth* 2006, 289, 255-259.

- [83] Henglein A., Giersig M., "Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate" *J Phys. Chem. B* 1999, 103, 9533-9539.
- [84] Su-Wen, Andrea R. Tao "Halide-Directed Synthesis of Square Prismatic Ag Nanocrystals by the polyol Method" *Chem. Mater.* 20018, 30, 14, 4617-4623.
- [85] Zeinab Fereshteh, Ramin Rojaee, Ali Sharifnabi, "Effect of different polymer on morphology and particle size of silver nanoparticles synthesized by modified polyol method" *Superlattices and Microstructures*, 2016, 98, 267-275.
- [86] Zhiyoung Liu, Shumin Tian, Jein Yang, Hairui Liu, Xuguang Liu, Husheng Jia, Bingshe Xu "Sulfur ion-induced shape evolution of Ag nanocrystals by microwave-assisted polyol process" *Materials Letters* 2016, 164, 647-650.
- [87] Xiongbang Wei, Yong Quan, Hongjuan Zeng, Wen Huang, Weizhi Li, Jiaxuan Liao, Zhi Chen "Facile fabrication of Ag nanowires for capacitive flexible pressure sensors by liquid polyol reduction method" *Material Research Express*, 2018, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa4ed>
- [88] Rui Zhou, Yuanchao Yin, Deng Long, Jingqin Cui, Huangping Yan, Wanshan Liu, Jia Hong Pan "PVP-assisted laser ablation growth of Ag nanocubes anchored on reduced graphene oxide (rGO) for efficient photocatalytic CO₂ reduction" *Progress in Natural Science: Materials International* 2019, 29, 6, 660-666.
- [89] Jana N.R., Gearheart L., Murphy C. "Wet Chemical Synthesis of high Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods" *J. Chem. Commun.* 2001, 7, 617-618.
- [90] Maillard M., Giorgio S., Pileni M.P. "Silver Nanodisk" *Adv. Mater* 2002, 14, 1084.
- [91] Yener D.O., Sindel J., Randall C.A., Adair J. H. "Synthesis of nanosized silver plates in octylamine water bilayer systems". *Langmuir* 2002, 18, 8692.
- [92] Kulkarni A. P., Munechika K., Noone K.M., Smith J.M., Ginger D.S. "Phase transfer of large anisotropic plasmon resonant silver nanoparticles from aqueous to organic solvent" *Langmuir* 2009, 25, 14, 7932-7939.

- [93] Lopez I. “Deposición Electroforética de Nanopartículas de Plata y Su aplicación como Sustratos Bidimensionales para Espectroscopia Raman aumentada en Superficies” Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química. Monterrey, NL UANL, 2012.
- [94] Shinsuke Ifuku, Manami Tsuji, Minoru Morimoto, Hirohuki Saimoto, Hiroyuki Yano “Synthesis of silver Nanoparticles Templated by TEMPO-mediated Oxidized Bacterial Cellulose Nanofibers” *Biomacromolecules* 2009, 10, 2714-2717.
- [95] Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, Akira Isogai “Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose” *Biomacromolecules* 2007, 8, 2485-2491.
- [96] Zuwu Tang, Wenyan Li, Xinxing Lin, He Xiao, Qingxian Miao, Liulian Huang, Lihui Chen, Hui Wu “TEMPO-Oxidized Cellulose with high Degree of Oxidation”. *Polymers* 2017, 9, 420-430.
- [97] Habibi Y. “Key advances in the chemical modification of nanocellulose”. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 1519-1542.
- [98] Elisa Zini, Mariastella Scandola “Heterogeneous Acylation of Flax Fibers. Reaction Kinetics and surface properties” *Biomacromolecules*, 2003, 4, 3, 812-827
- [99] Giovanna Frisoni, Massimo Baiardo, Mariastella Scandola “Natural Cellulose fibers: Heterogeneous Acetylation kinetics and Biodegradation Behavior” *Biomacromolecules*, 2, 2, 2001, 476-482.
- [100] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Baderstschler “Tables of Spectra Data” Fourth ed., Springer, Berlin, 2009.
- [101] Dietrich Fengel “Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra” *Holzforschung*, 1992, 46, 4, 283-288.
- [102] Shinsuke Ifuku, Manami Tsujii, Minoru Morimoto, Hiroyuki Saimoto, Hiroyuki Yano “Synthesis of silver Nanoparticles Templated by TEMPO-Mediated Oxidized Bacterial Cellulose Nanofibers” *Biomacromolecules*, 2009, 10, 2714-2717.
- [103] Sun, R. C. “Insolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse” *Polym Degrad. Stab.* 2004, 84, 331-339.
- [104] Arisz P., Boon J., Botto R., Pastarova I., (1994). Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydr. Res.*; 262:27.

- [105] Rai K. Singh “Methylcellulose synthesis from corn bos study of the effect of solvent conditions on product properties by thermal analysis” *J. Therma. Anal. Calorim.*, 2013, DOI 10.1007/s10973-0133032-4.
- [106] Honglin Luo; Guangyao Xiong, Da Hu; Kaijing Ren, Fenglian Yao, Young Zhu, “Characterization of TEMPO-oxidized cellulose scaffolds for tissue engineering applications” *Materials Chemis. Phy.* 2013, 1-7.
- [107] Shuji, Fujisawa; Yasuke Okita; Hayaka Fukuzumi; Tsuguyuki Saito; Akira Isogai “Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril film with free carbonyl groups” *Journal of Solid Stated Chem.* 2013, 202, 93-98.
- [108] Segal L, Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer” *Tex. Res.* 1958, 29: 786-794.
- [109] Al fred D. French “Idealizing power diffraction patterns for cellulose polymorphs” *Cellulose* 2014, 21:885-896.
- [110] Hui Wu, Zuwu Tangg, Wenyan Li, Xinxing Lin, He Xiao, Qingxian Miao, Liulian Huang, Lihui Chen “TEMPO-oxidized Cellulose with high Degree of oxidation” *Polymers* 2017,9, 421.
- [111] Hiroaki Ito, Mibuki Sakata, Chizuru Hongo, Takuya Mastsumoto, Takashi Nisho “Cellulose nanofibers nanocomposites with aligned silver nanoparticles” *Nanocomposites* 2019, DOI: 10.1080/20550324.2018.1556912.
- [112] Xiangchao Ma, Ying Dai, Jibao Lu, Meng Guo, Baibiao Huang “Tuning of the Surface-Exposing and Photocatalytic Activity for AgX (X= Cl and Br): A Theoretical Study” *J. Phys. Chem. C* 2012, 116,36.
- [113] Yibo Yang, Zhenming Chen, Xiaodong Wu, Xinxing Zhang “Nanoporous cellulose membrane doped with silver for continuous catalytic decolorazation of organic dyes” *Cellulose*, Springer Science+Business Media B. V., part of Springer Nature 2018.
- [114] Jing Jiang, Lizhi Zhang “Rapid Microwave-Assisted Nanoaqueous Synthesis and Growth Mechanism og Ag/AgCl, and its Daylight-driven Plasmonic Photocatalysis, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 3710-3717.
- [115] Yuxin Tang, Vishnu P. Subramaniam, Teck Hua Lau, Yuekun Lai, Dangguo Gong, Pushkar D. Kanhere, Yu Hua Cheng, Zhong Chen, Zhili Dong “In situ formation of large-scale Ag/AgCl nanoparticles on layered titanate honeycomb by gas phase reaction for visible light degradation of phenol solution” *Applied Catalyzsis B: Environmental* 2011, 106, 3-4, 577-585.

- [116] Peng Wang, Baibiao Huang, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai, Jiyong Wei, Myung-Hwan Whangbo “Ag/AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible light”
- [117] Deliang Chen, Seung Hwa Yoo, Qingsong Huang, Ghafar Ali, Sung Oh Cho “Sonochemical Synthesis of Ag/AgCl Nanocubes and their Efficient Visible-light-driven Photocatalytic Performance” *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 5192-5200.
- [118] Lin Z. Y., Xiao J., Yan J. H., Liu P., Li H. L., Yang G. W. “Ag/AgCl plasmonic cubes with ultrahigh activity as advanced visible light photocatalyst for photodegrading dyes” *J. Master. Chem. A.*, 2015, DOI:10.1039/C5TA00942A.
- [119] Changcun Han, Lei Ge, Changfeng Chen, Yunjing Li, Zhen Zhao, Xinlai Xiao, Zhiliang Li, Junlong Zhang “Site-Selected synthesis of novel Ag@AgCl nanoframes with efficient visible light induced photocatalytic activity” *Journal of Materials Chemistry A.* 2014, DOI: 10.1039/c4a01941e.
- [120] Jizhuang Wang, Changhua An, Meiyu Zhang, Chuan Qin, Xijuan Ming, Qinhui Zhang “Photochemical conversion of AgCl nanocubes to hybrid AgCl-Ag nanoparticles with high activity and long-term stability towards photocatalytic degradation of organic dyes” *Can. J. Chem.* 2012, 90: 858-864.
- [121] Zijie Yan, Giuseppe Compagnini, Douglas B. Chrisey “Generation of AgCl cubes by Excimer Laser Ablation of Bulk Ag in aqueous NaCl Solutions” *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 12, 5058-5062.
- [122] Hongyan Guo, Ning Lu, Lu Wang, Xiaojun Wu, Xiao Cheng Zeng “Tuning Electronic and Magnetic Properties of Early Transition-Metal Dichalcogenides via Tensile Strain” *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 13, 7242-7249.
- [123] Shunsuke Yamasaki, Wataru Sakuma, Hiroki Yasui, Kazuho Daicho, Tsuguyuki Saito, Shuji Fujisawa, Akira Isogai, Kazuyoshi Kanamori “Nanocellulose Xerogels with High Porosities and Large Specific Surface Areas” *Front. Chem.* 7:316, DOI 10.3389/fchem.2019.00316.
- [124] Umesh P. Agarwal “Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites”, First Edition Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2017, 609-622.
- [125] Johan Foster, Robert J. Moon, Umesh P. Agarwal, Michael J. Bortner, Julien Bras, Sandra Camarero-Espinosa, Kathleen J. Chan, Martin J. D. Clift, Emily D. Cranston, Stephen J. Eichhorn, Douglas M. Fox, Wadood Y. Hamad, Laurent Heux, Bruno Jean, Matthew Korey, World Nieh, Kimberly J. Ong Michael S. Reid, Scott Renneckar, Rose Roberts, Jo Anne Shatkin, John Simonsen, Kellu Stinson-Bagby, Nandula Wanasekara, Jeff Youngblood “Current Characterization Methods for Cellulose nanomaterials” *Chem. Soc. Rev.* 2016, DOI: 10.1039/c6cs00895j.

- [126] J. A. Sánchez-Marquez, R. Fuentes-Ramírez, I. Cano-Rodríguez, Z. Gamiño-Arroyo, E. Rubio-Rosas, J.M. Kenny, N. Rescignano “Membrane made of Cellulose Acetate with polyacrylic Acid Reinforced with Carbon Nanotubes and its Applicability for Chromium Removal” *Inter. J. of Poly. Scien.* 2015,1-15.
- [127] Eduardo J. Bottani, Héctor S. Odetti, Oscar H. Pliego, Eduardo R. Villarreal “Química General” 2da Ed. Santa FE: Universidad Nacional del Litoral, Argentina, ISBN 987-596-0, Pag 587.
- [128] Socrates G. “Infrared and Raman Characteristic group frequencies: tables and charts” George Socrates-3rd ed. 2001, Wiley
- [129] Sidgwick N.V. “The chemical elements and their compounds” Vol. 1, Clarendon, 1950.
- [130] Irene Martina, Rita Wiesinger, Dubravka Jembrih-Simbürger, Manfred Schreiner “Micro-Raman Characterisation of Silver Corrosion Products: Instrumental set up and reference database” *e-PS*, 2012, 9, 1-8.
- [131] Agarwal U.P. “Pros and cons of cellulose crystallinity estimation methods: 380 Raman, ¹³CNMR and Segal-WAXS”. American Chemical Society 2015, Division of cellulose and Renewable Material 249th ACS National Meeting, Denver, CO, Presentation 3#.
- [132] Agarwal U.P. Reiner R.S, Ralph S.A “Estimation of cellulose crystallinity of lignocelluloses using near-OR-FT-Raman spectroscopy and comparison of Raman and Segal WAXS methods” *J. Agric. Food Chem.*, 61,103-113.
- [133] Chen L., Wang Q., Hirth K., Baez C., Agarwal U.P., Zhu J.Y, Tailoring the yield and Characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrate acid hydrolysis” *Cellulose*, 22, 1753-1762.
- [134] Catia Clementi, Costanza Miliani, Giovanni Verni “Application of the Kubelka-Munk Correction for Self-Absorption of Fluorescence Emission In Carmine Lake Paint layers” *Applied Spectroscopy* 2009, 63, 12, 1323-1330.
- [135] Claudia D. Simao, Juan S. Reparaz, Markus R. Wanger, Bartłomiej Graczykowski, Martin Kreuzer, Yasser B. Ruiz-Blanco, Yamilia García, Jani-Markus Malho, Alejandro R. Goñi, Jouni Ahopelto, Cilvia M. Sotomayor Torres “Optical and mechanical properties of nanofibrillated cellulose: towards a robust platform for next generation green technologies” *Carbohydrate Polymers*, DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.032.
- [136] El Rassi Z., Smith J. T. “Chapter 17 Other Direct and Indirect Detection Methods of Carbohydrates in HPLC and HPCE” *Journal of Chromatography library*, 58, 607-640.
- [137] Lie Ge, Changcun Han, Changfeng Chen, Yujing Li, Zhen Zhao, Xinlai Xiao, Zhiliang Li, Junlong Zhang “Site-Selected synthesis of novel Ag/AgCl nanoframes with efficient visible light induced photocatalytic activity” *J. Material Chemistry A*. DOI:10.1039/c4ta01941e.

- [138] Lin Z.Y., Xiao J., Yan J.H., Liu P., Li H., Yang G.W. "Ag/AgCl plasmonic cubes with ultrahigh activity as advanced visible-light photocatalyst for photodegrading dyes" *J. Mater. Chem A*. 2015, DOI: 10.1039/C5TA00942A.
- [139] Zhou P, Yu J-G, Jaroniec M. "All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems". *Adv. Mater* 2011) 26:4920-4935.
- [140] Li H-Y. Sun Y-J., Cai B., Gan S-y., Han D-X., Niu L., Wu T-S., "Hierarchically Z-Scheme photocatalyst of Ag/AgCl decorated on BiVO₄(040) with enhancing photoelectrochemical and photocatalytic performance". *App. Catal B*. 2015, 170-171:206-214.
- [141] Qiao R., Mao M-M., Hu E.-l., Zhong Y-J., Ning J-Q. Hu Y. "Facile formation of mesoporous BiVO₄/Ag/AgCl heterostructured microspheres with enhanced visible -light photoactivity" *Inorg Chem*. 2015, 54:9033-9039.
- [142] Zhang J. Niu C-G, Ke J., Zhou L-F., Zeng G-M. "Ag/AgCl/Bi₂/MoO₆ composite nanosheets: a plasmonic Z- scheme visible light photocatalyst" *Catal. Commun*. 2015, 59:30-34
- [143] Huang Z. Sun Qiong, Kangle Lv., Zhang Zehui, Li Mei, Li Bing "Effect of contact interface between TiO₂ and g-C₃N₄ /TiO₂ photocatalyst: (001) vs (101) facets of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015, volume 164, 420-427.
- [144] Steffen Hink, Norbert Wangner, Wolfgang G. Bessler, Emil Roduner "Impedance Spectroscopic Investigation of Proton Conductivity in Nafion using Transient Electrochemical Atomic Force Microscopy (AFM)" *membranes* 2012, 2(2), 237-252.
- [145] Shi Mo, Ting Ting Qin, Hong Luo, Niam Bing Li "Insights on the corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solution by the self-assembled film of 4-Octylphenol" *J. Name.*, 2013, 00, 1-3.
- [146] Gladiola I. Ramírez-Peralta, Ulises León-Silva, Maria E. Nicho Díaz, María G. Valladares-Cisneros. Effect of Equisetum arvense extract as corrosion inhibitor of A36 steel in sulfuric acid solution. *Materials and Corrosion*. 2018;1-7.
- [147] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, *Corros. Sci*. 2010, 52, 1472.

- [148] H. Ouici, M. Tourabi, O. Benali, C. Selles, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, R. Salghi, J. Mater. Environ. Sci. 2016, 7, 2971
- [149] Béguin F., Raymundo-Piñero E., Frackowiak E. "Electrical Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitor". Carbon for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, 329-375. DOI: 10.1201/9781420055405-C8.
- [150] Guixiang Li, Jiayuan Yu, Ziqian Zhou, Renkun Li, Zhihua Xiang, Qing Cao, Lili Zhao, Xiwen Wang, Xinwen Peng, Hong Liu, Weijia Zhou. N-Doped Mo₂C Nanobelts/Graphene Nanosheets Bonded with Hydroxy Nanocellulose as Flexible and Editable Electrode for Hydrogen Evolution Reaction. iScience Volume 19, 27 September 2019, Pages 1090-1100.
- [151] S. Singh, Supriya, S. K. A. Rakib, M. P. Chavhan and S. Ganguly. Double layer capacitance for different thicknesses of carbon overlay and types of electrolytes: a circuit analogue approach. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2016; 11: 296–304.
- [152] Cronway B. E. "Electrochemical Supercapacitor:" Springer US, Ottawa, Canada, 1999,
- [153] Béguin F., Frackowiak E. "supercapacitors" Wiley-VCH, Poland, 2011
- [154] Bøttiger J.P. Krog, Chechenin N.G. "Nanoindentation of amorphous aluminium oxide films I. The influence of the substrate on the plastic properties" Thin Solid Films 1995, 261, 1-2, 219-227.
- [155] Denilson da Silve Perez, Suzelei Montanari, Michel R. Vignon "TEMPO-Mediated Oxidation of Cellulose III" Biomacromolecules 2003, 4, 5, 1417-1425.