



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA EN  
TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

**TESIS**

**OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE  
CELULOSA POR SONICACIÓN DE  
ALTA POTENCIA.**

**PRESENTADA POR:  
HÉCTOR MIRANDA PACINDO.**

Para obtener el grado de  
Ingeniero en Tecnología de la Madera

**DIRECTORA: DRA. NELLY FLORES RAMIREZ.**

**Morelia Michoacán. Enero 2019**



**P. ING. HÉCTOR MIRANDA PACINDO**

Egresado de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera.

Presente.

En atención a su solicitud de aprobación de tema, me permito comunicarle que ha sido aceptado su Tema de Tesis titulado: **“Obtención de nanocristales de celulosa por sonicación de alta potencia”**, propuesto para presentar Examen Recepcional de Ingeniero en Tecnología de la Madera, que se desarrollará bajo el siguiente **INDICE**:

**CAPÍTULO I**

- 1.- Introducción
- 1.1.- Antecedentes
- 1.2.- Objetivos
  - 1.2.1. Objetivo general
  - 1.2.2. Objetivos específicos
- 1.3.- Justificación
- 1.4.- Hipótesis

**CAPÍTULO II**

**2.- MARCO TEORÍCO**

- 2.1.- Conceptos Fundamentales.
  - 2.1.1.- Nanotecnología
  - 2.1.2.- Polímeros
  - 2.1.3.- Polímeros naturales
  - 2.1.4.- Polímeros lineales, ramificados y reticulados
  - 2.1.5.- Cristalinidad de los polímeros
  - 2.1.6.- Bionanocompuestos
- 2.2.- Celulosa
  - 2.2.1.- Estructura de la celulosa
  - 2.2.2.- Solubilidad de la celulosa
  - 2.2.3.- Usos de la celulosa
  - 2.2.4.- Nanocristales de celulosa NCC
  - 2.2.5.- Métodos para la obtención de nanocristales de celulosa
- 2.3.- Ultrasonido
- 2.4.- Métodos de caracterización
  - 2.4.1.- Microscopía electrónica de barrido MEB
  - 2.4.2.- Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR
  - 2.4.3.- Difracción de rayos X
  - 2.4.4.- Tamaño de partícula



**Facultad de  
Ingeniería  
en Tecnología de la Madera**

**Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo**



**CAPÍTULO III**

**3.- METODOLOGÍA**

3.2.- Reactivos y solventes

3.3.- Formación de nanocristales de celulosa NCC

3.4.- Técnicas de caracterización

3.4.1.- Microscopía electrónica de barrido MEB

3.4.2.- Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR

3.4.3.- Difracción de rayos X.

3.4.4.- Tamaño de partícula.

**CAPITULO IV**

**4.- CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS**

4.2.- Caracterización morfológica por MEB

4.3.- Caracterización por difracción de rayos X

4.4.- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

4.5.- Tamaño de partícula

4.6.- Análisis complementario

4.6.1.- Determinación del contenido de alfa celulosa de la fibra

**5.- CONCLUSIONES**

**6.- BIBLIOGRAFÍA**

Para tal efecto fungirá como Director de Tesis, la Dra. Nelly Flores Ramírez.

Atentamente



**DR. JOSÉ GUADALUPE RUTIAGA QUINONES**

*Director*

---

## DEDICATORIA

A mis ángeles, a quienes agradezco eternamente por aparecer en mi vida y quienes son mi principal motivación para realizar todo lo que hago.

A mi familia por todas las cosas buenas y malas que hemos vivido y con las que hemos aprendido.

En especial a la doctora Nelly por darme la oportunidad de conocer otro mundo, también confiar en mí para este proyecto; por ser no solo mi directora de tesis si no también una amiga y por supuesto por ayudarme en mi realización como persona y profesionista.

---

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme equivocarme y corregir.

A la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera y a sus profesores por permitirme ser parte de esta maravillosa profesión y enseñarme gran parte de lo que conozco.

A los sinodales de mi comité de tesis: al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García, Mtra. Abril Munró Rojas, Dra. Lada Domratcheva Lvova y Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde por sus consejos y valiosas aportaciones en este trabajo.

Al ingeniero Fernando Pintor por su apoyo técnico en la realización de algunos test.

A mis compañeros de laboratorio tanto del posgrado de química como de tecmadera por su apoyo, consejos y compañía.

---

## ÍNDICE

ÍNDICE.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABLAS .....	10
RESUMEN .....	11
ABSTRACT.....	12

### CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 Antecedentes .....	15
1.2 Objetivo .....	16
1.2.1 Objetivos general.....	16
1.2.2 Objetivos específicos .....	16
1.3 Justificación.....	17
1.4 Hipótesis .....	18

### CAPÍTULO II.

#### 2. MARCO TEORICO

2.1 CONCEPTOS FUNDAMENTALES .....	19
2.1.1 Nanotecnología.....	19
2.1.2. Polímeros.....	19
2.1.3. Polímeros naturales.....	20
2.1.4. Polímeros lineales, ramificados y reticulados .....	20
2.1.5. Cristalinidad de los polímeros .....	21
2.1.6. Bionanocompuestos .....	21
2.2. Celulosa .....	22
2.2.1. Estructura de la celulosa. ....	22
2.2.2. Solubilidad de la celulosa .....	23
2.2.3. Usos de la celulosa .....	23

---

2.2.4. Nanocristales de celulosa NCC .....	24
2.2.5. Métodos para la obtención de nanocristales de celulosa .....	24
2.3. Ultrasonido.....	26
2.4. Métodos de caracterización .....	27
2.4.1. Microscopia electrónica de barrido MEB.....	27
2.4.2. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR .....	28
2.4.3. Difracción de rayos X .....	29
2.4.4. Tamaño de partícula .....	29
 CAPITULO III	
3 METODOLOGÍA	
3.1. Reactivos y solventes .....	31
3.2. Formación de nanocristales de celulosa NCC .....	31
3.3. Técnicas de caracterización .....	36
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido MEB.....	36
3.3.2. Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier .....	36
3.3.3. Difracción de rayos X DRX .....	36
3.3.4. Tamaño de partícula .....	37
 CAPITULO IV	
4 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS	
4.1. Caracterización morfológica por MEB .....	38
4.2. Caracterización por difracción de rayos X.....	41
4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier .....	47
4.4. Tamaño de partícula.....	52
4.5. Análisis complementario	
4.5.1. Determinación del contenido de alfa celulosa de la fibra .....	52
5 CONCLUSIONES.....	54
6 BIBLIOGRAFÍA .....	55
7 ANEXOS	
7.1 Anexo 1 .....	61

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1a Celulosa de pulpeo kraft blanqueada.....	31
Figura 1b Preparación solución de NaOH/Urea .....	28
Figura 2 Proceso de sonicación .....	32
Figura 3 Celulosa NaOH/Urea después de secado .....	33
Figura 4 Diagrama de la metodología empleada para la formación de los NCC .....	35
Figura 5 Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600.....	36
Figura 6 Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR .....	36
Figura 7 Difractómetro de rayos X Bruker.....	37
Figura 8 Equipo Nano Sight Nanoparticle Analysis System LM20.....	37
Figura 9a Fibras de celulosa sin tratamiento .....	38
Figura 9b Fibras de celulosa solvatadas con NaOH/Urea .....	38
Figura 10a Fibras de celulosa con sonicación a 20°C .....	39
Figura 10b Fibras de celulosa con sonicación a 40°C .....	39
Figura 11a Celulosa criotratada a -25°C y tratamiento a 20 °C .....	40
Figura 11b Celulosa criotratada a -25°C y tratamiento a 40 °C. ....	40
Figura 12a Celulosa con criotratamiento a -25°C y sonicación con baño a 20 °C.....	41
Figura 12b Celulosa con criotratamiento a -25°C y sonicación con baño a 40°C.....	41
Figura 13 DRX de celulosa. Planos de referencia para celulosa I <sub>β</sub> .....	42

---

Figura 14 DRX de celulosa con criotratamiento y con baño térmico.....	43
Figura15 DRX de celulosa con sonicación en 1) baño a 20°C 2) baño a 40°C.....	45
Figura 16 DRX de celulosa con criotratamiento y sonicación en 1) baño a 20°C 2) baño a 40°C .....	45
Figura 17 Espectro de FTIR de celulosa.....	47
Figura 18 FTIR Celulosa sonicada a) 20°C y b) 40°C .....	48
Figura 19 Espectro FTIR comparativo de Celulosa sonicada a) 20°C y b) 40°C.....	48
Figura 20 FTIR de Celulosa criotratada y con baño a a) 20°C y b) 40°C .....	49
Figura 21 Espectro FTIR comparativo de celulosa criotratada y con baño a a) 20°C b) 40°C.....	49
Figura 22.FTIR de Celulosa sonicada y criotratada a) 20°C y b) 40° .....	50
Figura 23 FTIR de Espectro comparativo de celulosa sonicada y criotratada a) 20°C b) 40°C.....	51

---

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Inventario de muestras.....	34
Tabla 2 Índice de cristalinidad para la celulosa sin tratar y la sometida a tratamiento.....	46
Tabla 3 Principales señales FTIR de la celulosa.....	47
Tabla 4 Tamaño de partícula de celulosa sin tratamiento y con tratamiento.....	52
Tabla 5 Valores de $\alpha$ celulosa y humedad.....	53

---

## RESUMEN

### Obtención de Nanocristales de Celulosa por Sonicación de Alta Potencia

Héctor Miranda Pacindo

Dirigida por: Dra. Nelly Flores Ramírez

Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

La utilización de fibras de pulpa de celulósica para el diseño de materiales compuestos ha cobrado gran relevancia durante los últimos años. La principal motivación es el uso de materiales renovables que sustituyan productos derivados del petróleo. Adicionalmente, estas fibras y sus derivados nanocristalinos (NCC) tienen un gran potencial para desarrollar micro- y nanomateriales, estos debido a sus propiedades físico-mecánicas, tales como alta área superficial, estabilidad coloidal, baja toxicidad, y resistencia mecánica. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue obtener nanocristales a partir de la degradación de celulosa mediante la utilización de un solvente ecológico en combinación con ultrasonido de alta energía y temperatura. Los materiales obtenidos fueron caracterizados morfológica y estructuralmente, por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y tamaño de partícula (NTA).

**Palabras claves:** Nanocristalinos, celobiosa, ultrasonido, solvente, ecológico

---

**ABSTRACT****Obtaining Cellulose Nanocrystals by High Power Sonication.**

Héctor Miranda Pacindo

Directed by: Dra. Nelly Flores Ramírez

Faculty of Engineering in Wood Technology

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

The use of cellulose pulp fibers for the design of composite materials has assumed great relevance in recent years. The main motivation is to use renewable materials that replace petroleum products. Additionally, these fibers and their nanocrystalline derivatives (NCC) have a great potential for developing novel micro- and nanomaterials. This, due to its mechanical and physical properties, such as high surface area, colloidal stability, low toxicity, and mechanical strength. Based on the above, the aim of this work was to obtain nanocrystals from the degradation of cellulose based on the use of an ecological solvent, applying high-energy ultrasonication technique conducted at high temperature. The obtained materials were characterized morphologically and chemically by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and particle size (NTA).

**Keywords:** Nanocrystals, cellulose, ultrasound, ecological, solvent

---

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad muchos proyectos de investigación se han centrado en la creación de nuevos materiales que posean mejores propiedades. Una de las principales áreas de investigación se centra en los nanomateriales que debido a sus características nanofibrilares presentan una gran área superficial lo que permite múltiples y mayores interacciones de contacto con otros materiales. Así también las investigaciones se han enfocado en utilizar materias naturales como la celulosa capaz de ser biodegradadas y sustituir derivados del petróleo con la intención de reducir los efectos de la contaminación ambiental por productos plásticos artificiales.

La celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza (Dieter et al. 2005); siendo el principal componente de las paredes celulares de los árboles y otras plantas. La proporción de la composición química de las plantas tanto arbustivas como leñosas varía en función del tipo de planta y lugar origen de la misma, pero contienen principalmente en peso entre un 45 a 55 % de celulosa, hemicelulosa entre un 20 a 30%, y lignina de 20 a 30%. La celulosa es una fibra cuya longitud varía de 0.5 mm a 1.5 mm según el tipo de árbol o planta que sea referido (Gimenez et al.2005).

La fórmula química condensada de la celulosa es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  con un valor mínimo de  $n = 200$  y un valor máximo de 10 000 donde "n" representa el grado de polimerización (*DP*), es decir, el número de unidades glucosa que se unen para formar cadenas largas sin ramificaciones que integran las fibras de celulosa (Sanjuán 1997). En las regiones ordenadas, las cadenas de celulosa están altamente empaquetadas presentándose cristalitas, que se estabilizan por fuertes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares que forman una red. La red de enlaces de hidrógeno y molecular, la orientación en celulosa puede variar ampliamente, lo que puede generar polimorfos de celulosa o alomorfos, dependiendo de la fuente respectiva, método de extracción o tratamiento. Esta estructura altamente ordenada impide su fácil disolución en un disolvente ordinario así como su rompimiento en

---

unidades más pequeñas (Nuñez 2004). Se han utilizado varios tratamientos para disolver o solvatar a la celulosa, estos están dirigidos a la reducción de su cristalinidad.

El ultrasonido es una tecnología que aplica ondas sonoras con frecuencias que por lo general están por encima de la capacidad auditiva humana, la energía generada por estas ondas vibra con frecuencias que varían de 18 kHz a 1 GHz (Fredrick et al. 2016). Estas ondas de energía provocan la formación y choque de olas, corrientes acústicas y cavitación; lo que implica la rápida nucleación crecimiento e implosión de microburbujas en un líquido que libera una enorme cantidad de energía cinética para accionar una reacción física o química (Cintas et al 2015.). El uso del ultrasonido ha demostrado ser una herramienta eficaz en el procesamiento y pretratamiento de la celulosa en muchas ocasiones para mejorar su degradación. También se ha determinado que el ultrasonido incrementa profundamente el proceso de la disolución de la celulosa en líquidos iónicos (Mikkola et al. 2007).

En referencia a lo anterior, el propósito del presente trabajo se centra en la obtención de nanocristales de celulosa (NCC) utilizando un solvente alcalino amigable con al ambiente y con un recubrimiento orgánico en combinación con sonicación de alta energía.

---

## 1.1 Antecedentes

En la década de 1950, los tratamientos con ultrasonidos, hidrólisis y oxidación se aplicaron para desintegrar las estructuras de celulosa pero sin que se conociera realmente el producto que se estaba obteniendo. Adicionalmente algunas investigaciones, (Colvin R. y Sowden) informaron sobre un proceso de homogeneización basado en el batido para abrir la estructura de las fibras de celulosa y exponer las estructuras de microfibrillas para el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Chinga 2011).

En 1977, un director de investigación en el laboratorio ITT Rayonier Eastern Research Division (ERD) en Whippany Nueva Jersey, Estados Unidos, que había utilizado un homogeneizador de leche para hacer tripas comestibles de salchichas para desayuno, decidió utilizar una mezcla de 3% de picado fibras de pulpa a través de un homogeneizador de leche Manton Gaulin de alta presión. Cuando la suspensión llegó a 80 °C a 8.000 psi, las fibras comenzaron a experimentar un cambio de fase total y se convirtieron en un "gel" translúcido y firme que llamaron celulosa microfibrilada (MFC). Evidentemente, a esta alta temperatura, las altas fuerzas (presión / cavitación / cizallamiento / impacto) del homogeneizador que actúan en tándem o secuencialmente habían destruido las paredes celulares de las microfibras y liberado las nanofibrillas deseadas. Posteriormente estudios definitivos establecieron que este gel rígido que Rayonier llamaba celulosa microfibrilada era, de hecho, la nanocelulosa de clasificación larga, y que se había aislado por un método simple con un 10% - 15% de DP (grado de polimerización) (Turbak 1983).

---

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General.**

Obtener nanocristales de celulosa mediante hidrolisis química alcalina, utilizando un solvente ecológico y aplicando criotratamientos así como ultrasonicación de alta energía en baños a dos temperaturas diferentes a partir de celulosa de pulpeo kraft blanqueada.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- 1.-Obtener nanocristales de celulosa a partir de hidrolisis química alcalina con NaOH y urea.
- 2.-Aplicar procesos a base de criotratamientos a  $-25^{\circ}\text{C}$  y sonicación de alta energía en baño a  $20^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$  para obtener nanocristales de celulosa
- 3.-Conocer las variaciones morfológicas y estructurales de nanocristales obtenidos.

---

### 1.3 Justificación

En los últimos años se ha requerido encontrar materiales de mejores características que sustituyan a los ya existentes que además de cumplir con su función también sean más ligeros y al mismo tiempo se pueda incrementar su funcionalidad, en combinación con la capacidad de ser degradados fácilmente una vez terminada su vida útil. Algunos de estos materiales son los polímeros reforzados con fibras naturales. Estos materiales se caracterizan por su elevada resistencia mecánica, alta rigidez en contraste con un bajo peso, estas características resultan ser mejores en varios casos a las de los metales y otros materiales cerámicos.

Recientemente se ha dado especial importancia a la obtención de nanocristales a partir de la celulosa que pueden ser ampliamente utilizados en el desarrollo de nuevos materiales debido a elevada resistencia mecánica, baja densidad alta disponibilidad y bajo costo, lo que genera un amplio potencial de aplicación, todo esto además de ser un compuesto biodegradable con la capacidad de obtener productos que sustituyan derivados del petróleo.

Los nanocristales de celulosa pueden ser obtenidos mediante hidrólisis química ácida utilizando ácido sulfúrico, al igual que hidrólisis alcalina usando hidróxido de sodio en solución; esto con el propósito es disolver la parte amorfa de la celulosa para conservar así solo la parte cristalina de la misma. Sin embargo, el uso del ácido sulfúrico tiene los inconvenientes de su carácter corrosivo, ya que degrada también la parte cristalina de la celulosa, además de alterar su estructura superficial aunada a la elevada contaminación ambiental que produce el riesgo de seguridad y el elevado costo del equipo para su manejo.

Es destacable, que la conformación de las cadenas y las interacciones intermoleculares entre los polímeros y el solvente son importantes durante el procesamiento y regeneración de los polímeros. Así también lo son la formulación y fabricación de los materiales, respetando la estructura de los mismos. Por esta razón se ha dirigido el interés de estudio en el uso de solventes ecológicos como el NaOH y la urea (Zhou et al. 2000).

---

Estos han sido utilizados para disolver polisacáridos como la quitina. Sin embargo no existen estudios dirigidos a otros polisacáridos como lo es la celulosa.

#### **1.4 Hipótesis**

Al utilizar una solución de hidróxido de sodio/urea como disolvente en combinación con criotratamientos y sonicación de alta energía, se podrían obtener nanocristales de celulosa con un alto potencial de aplicación.

---

## CAPÍTULO II.

### 2 MARCO TEORICO

#### 2.1 Conceptos fundamentales

##### 2.1.1 Nanotecnología

Nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica.

Puesto que el término “nanotecnología” abarca un amplio rango de herramientas, técnicas y potenciales aplicaciones, algunos científicos encuentran más apropiado llamarlas nanotecnologías, y entre las disciplinas que convergen en ellas se encuentran la química, la física, la biología, la medicina y la ingeniería, entre otras (Mendoza et al. 2007).

La nanotecnología trabaja en el mundo de los átomos, las moléculas, las macromoléculas y los ensamblajes macromoleculares; y esto es ampliamente dominado por efectos de superficie tales como fuerzas de atracción de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, cargas electrónicas, enlaces iónicos, enlaces covalentes, hidrofobicidad e hidrofiliidad (Ramos 2006).

La relación de área superficial volumen es especialmente notable cuando se trabaja a escala desde 1 hasta 100 nanómetros, lo que abre nuevas posibilidades basadas en efectos de superficie (Ramos 2006).

##### 2.1.2 Polímeros

El término polímero proviene de las raíces griegas *poli*, muchos y *meros*, partes, son macromoléculas compuestas por la unión de monómeros cuya extensión puede ir de pocas unidades hasta miles de ellas (Seymour et al. 1995).

Dado el origen de los polímeros, estos se dividen en dos clases: sintéticos y naturales.

---

### **2.1.3 Polímeros Naturales**

Los polímeros que se pueden encontrar de forma natural tales como la lana, la seda, celulosa en forma de algodón, etc. se han empleado abundantemente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. El término de polímero natural se usa para referirse a estos polímeros creados por la naturaleza y se obtienen de plantas o animales (Boyd 1998).

### **2.1.4 Polímeros lineales, ramificados y reticulados**

Los polímeros se pueden clasificar como polímeros lineales, ramificados o reticulados dependiendo de su estructura. Los polímeros en los que las moléculas monoméricas se han unido juntas en una longitud continua para formar la molécula de polímero se denominan polímeros lineales. Bajo ciertas condiciones de reacción o con ciertos tipos de monómeros, los polímeros pueden ser bastante diferentes. Los polímeros ramificados, polímeros con más de dos extremos de cadena por molécula, se pueden formar tanto en polimerizaciones en etapas como en cadenas. Las moléculas de polímero ramificado son aquellas en las que hay ramificaciones laterales de moléculas monoméricas unidas que sobresalen de varios puntos de ramificación central a lo largo de la cadena principal del polímero. El polímero ramificado puede ser de estructura similar con ramas largas o cortas. Cuando hay una ramificación extensa, el polímero puede tener una estructura dendrítica en la que hay ramas que sobresalen de otras ramas, es decir, ramas ramificadas (O dian 2004).

La presencia de ramificación en un polímero generalmente tiene un gran efecto sobre muchas propiedades importantes del polímero. El cambio de propiedad más significativo provocado por la ramificación es la disminución de la cristalinidad. Los polímeros ramificados no se empaquetan tan fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales (O dian 2004).

---

### **2.1.5 Cristalinidad de los polímeros**

La cristalinidad de los polímeros puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada. La estructura cristalina se especifica en términos de celdillas unidad, que ordinariamente son complejas.

El grado de cristalinidad de los materiales poliméricos puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta, aproximadamente, un 95%). Las muestras metálicas casi siempre son totalmente cristalinas, mientras que las cerámicas son o totalmente cristalinas o totalmente amorfas (Gomis 2012).

Solamente unas pocas familias de polímeros poseen la regularidad estructural suficiente como para cristalizar (orden a larga distancia) y, aún en estos casos, nunca es posible lograr un 100% de estructura cristalina y habrá que definir el grado de cristalización como la fracción del polímero que presenta estructura cristalina con relación al polímero total; el resto será amorfo. Aunque algunos polímeros, muy regulares, pueden mostrar grados de cristalización tan altos como el 90%, normalmente, rara vez se supera el 50% (Herrera 2004). Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra (Gomis 2012).

Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes (Gomis 2012).

### **2.1.6 Bionanocompuestos**

Los Bionanocompuestos representan una oportunidad de desarrollo de materiales sostenibles con un alto rendimiento, capaces de sustituir los materiales utilizados para envase y embalaje de plásticos convencionales, los cuales son a base de petróleo y en

---

consecuencia no son biodegradables, para aplicaciones de requerimientos específicos (Patricia 2014).

## **2.2 Celulosa**

La celulosa fue descubierta por primera vez por el científico francés Anselme Payen en 1838, después de tratar el tejido vegetal de un sólido fibroso resistente a ácidos y amoníaco (Pineda 2014)

La celulosa es el polímero más abundante en la Tierra, lo que lo convierte en el compuesto orgánico más común. La síntesis anual de celulosa por los vegetales es cercana a las  $10^{12}$  toneladas al año. Las plantas contienen aproximadamente un 33% de celulosa, mientras que la madera contiene alrededor del 50% y el algodón contiene un 90% (Granström 2009).

La mayor parte de la celulosa se utiliza como materia prima en la producción de papel. Esto equivale a aproximadamente 108 millones de toneladas de pulpa producidas anualmente. De esto, solo 4 millones de toneladas se utilizan para un mayor procesamiento químico anual. De estos valores es bastante claro que solo una fracción muy pequeña de celulosa se usa para la producción de productos básicos, materiales y productos químicos (Granström 2009).

### **2.2.1 Estructura de la celulosa**

La celulosa es un polímero lineal, no ramificado, de unidades de  $\beta$ -D- glucosa, unidos mediante enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos. El grado de polimerización (DP) varía con su fuente y es usualmente expresado como un promedio, esto debido a que se ha determinado una amplia distribución en la mayoría de las muestras. Han sido reportados valores de 14000 o incluso hasta 15 000 unidades en una cadena, haciendo de la celulosa uno de los polisacáridos más largos. Cada segunda unidad de glucosa está rotado  $180^\circ$  respecto a su predecesor. Es así que el monómero o unidad repetidora de la celulosa es en realidad una unidad de celobiosa en lugar de una unidad de glucosa. Esta rotación ocasiona que la

---

celulosa sea altamente simétrica, ya que cada lado de la cadena tiene un número igual de grupos hidroxilo (Carchi 2014).

Sin importar la fuente, la celulosa consiste en unidades de anillo de D-glucopiranosas en la configuración de silla  $4C_1$ , que exhibe la conformación de energía más baja. La celobiosa con una longitud de 1,03 nm se puede considerar la unidad repetitiva de celulosa. Existen tres grupos hidroxilos reactivos en cada unidad de anhidroglucosa (AGU) dentro de la cadena de celulosa, un grupo primario en C6 y dos grupos secundarios en C2 y C3 que están posicionados en el plano del anillo (Rojas 2016).

Como es típico para un polímero formado por "policondensación", los extremos de la cadena de la molécula de celulosa son químicamente diferentes. Un extremo contiene un átomo de C anomérico unido por los enlaces glicosídicos (extremo no reductor) mientras que el otro extremo tiene una unidad D-glucopiranosas en equilibrio con la función aldehído (grupo final reductor) (Rojas 2016).

### **2.2.2 Solubilidad de la Celulosa**

La insolubilidad de la celulosa y su alta resistencia mecánica se debe a la presencia de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares y a las fuerzas de Van der Waals. La celulosa es una sustancia incolora, insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Se disuelve bien en una disolución amoniacal de hidróxido de cobre (II). También es soluble en ácido clorhídrico concentrado, hasta lograr una degradación a productos de bajo peso molecular. La celulosa es muy resistente a la hidrólisis y exige condiciones muy fuertes de concentración ácida o de temperatura, lo que se debe a su estructura compacta y cristalina. Algunos organismos (bacterias, hongos, etc.), segregan enzimas celulolíticas (celulasas) capaces de hidrolizar la celulosa (Pineda 2014).

### **2.2.3 Usos de la Celulosa**

Los derivados de productos de celulosa constituyen uno de los grupos poliméricos más industrialmente utilizados sobre todo en farmacéutica cosmética, textil y alimentación, así como en las industrias de fabricación de embalajes, acetatos, o ceras y pinturas. Se pueden encontrar disponibles en el mercado dentro de una gran variedad de productos con

---

un amplio margen de propiedades fisicoquímicas. Destacan entre otras, la utilización de celulosa como: reguladores de viscosidad en preparados semisólidos y en fórmulas en suspensión (geles, lociones, suspensiones, champús, cremas. componente de pastillas (material de relleno, aglomerantes etc.). Sin embargo el mayor aprovechamiento que se realiza de la celulosa es para la fabricación de pulpa para papel y cartón (Henze 2018).

La ciencia de los materiales nanocelulosicos promete como uno de los campos de investigación y desarrollo, cuyo crecimiento más espectacular se ha producido predominantemente durante las dos últimas décadas (Henze 2018).

#### **2.2.4 Nanocristales de Celulosa**

Los nanocristales de celulosa (NCC) son las partículas cristalinas extraídas de la fibra de madera a través de diversos métodos; son definidos como fibras con un diámetro por debajo 100 nm de largo y menos de 50 nm de diámetro (Abraham et al. 2011).

Entre lo más importante a considerar de las dimensiones físicas para nanocristales de celulosa son la longitud (L), el diámetro (D) y la relación de aspecto (L / D), que dependen de la fuente obtención y de las condiciones de hidrólisis. Los NCC derivados de la madera y el algodón suelen ser más cortos que los obtenidos a partir de los tunicados y la celulosa bacteriana, ya que estos últimos poseen un mayor grado de cristalinidad. Los contenidos más bajos de regiones amorfas las hacen más resistentes a la degradación por hidrólisis dando como resultado estructuras de varillas más grandes. Por lo general, la relación de aspecto varía entre 10-30 para los NCC derivados del algodón y hasta aproximadamente 70 para los tunicados (Tang et al. 2017).

#### **2.2.5 Métodos para la Obtención de Nanocristales de Celulosa.**

##### **❖ Explosión de vapor**

Es posible obtener nanofibras de celulosa de entre 30 y 50 nm de longitud utilizando una explosión de vapor alcalino junto con la homogeneización de alto cizallamiento. Los resultados de alto cizallamiento en los aglomerados de fibra dan como resultado en

---

nanofibrillas uniformemente dispersas. Para realizar este tratamiento se requiere de biomasa lignocelulósica no maderable (Cherian et al. 2010).

❖ Hidrolisis ácida

Se pueden obtener NCC mediante hidrólisis ácida bajo condiciones controladas una vez que se ha aislado la celulosa de la planta. Las regiones amorfas se destruyen, dejando intactos los segmentos cristalinos. Dependiendo de las fuentes de la celulosa de partida y del proceso de extracción, se pueden obtener varios tamaños de nanocristales forma de aguja con alta cristalinidad, alta área superficial, longitud promedio de 100-200 nm y diámetro en el rango de 5-10 nm. (Kampeerappun 2015)

❖ TEMPO

Un sistema TEMPO asistido por ultrasonido facilita la oxidación de la celulosa nativa para la producción de nanocelulosa. Se puede obtener un contenido de carboxilo adicional de 5 a 15% usando el sistema US-TEMPO. Una temperatura de 25 ° C y un pH de 9.5 parecen óptimas en las oxidaciones con el sistema 4-acetamido-TEMPO / NaBr / NaOCl con o sin ultrasonido. La relación de aspecto, definida como la relación entre longitud y diámetro, se extiende en un amplio rango. La cristalinidad puede variar de 65 a 95%, dando alta resistencia, rigidez y modulo, cerca del módulo teórico de cristales perfectos (Mishra et al. 2012).

❖ Ultrasonido

El tratamiento con ultrasonido para producir fragmentos de celulosa del orden de micro partículas mediante cavitación acústica es capaz de generar una disminución en el tamaño de fibra, el grado de cristalinidad y tamaño de cristal de la celulosa va en un función con el aumento de tiempo de sonicación y de la potencia del sonicador, aunque el mayor reducción del tamaño de partícula se presenta en la primera hora de un tratamiento ultrasónico. El diámetro de partícula y la cristalinidad se pueden reducir hasta un tamaño de 15.96  $\mu\text{m}$ , y con una eficiencia entre 77.7% y 73.9% con un tratamiento de ultrasonido de una hora a 40 °C (Sumari 2013).

---

## 2.3 Ultrasonido

Físicamente una onda sonora consiste en una perturbación mecánica de un medio (gas, líquido o sólido) que lo atraviesa a una velocidad determinada. El ritmo al cual las partículas del medio vibran durante tal perturbación, es la frecuencia o nivel del sonido y es medido en Hertz (ciclos/segundo). Conforme esta frecuencia aumenta (el sonido se hace más agudo) y si se acerca a 20 KHz aproximadamente, el sonido deja de ser audible por el ser humano. Es por ello que aquellas perturbaciones u ondas sonoras que presenten una frecuencia superior a 20 KHz son conocidas como ultrasonido. Según la frecuencia, los ultrasonidos pueden clasificarse en ultrasonidos de baja intensidad (intensidad menor a  $1 \text{ W cm}^{-2}$  y frecuencia 0.1-20 MHz) o de alta intensidad (intensidad entre  $10- 1.000 \text{ W cm}^{-2}$  y frecuencia  $< 0.1 \text{ MHz}$ ). Los primeros son excelentes para medir propiedades del medio en el que se propagan ya que no producen ninguna modificación. Los de alta intensidad a diferencia de estos pueden provocar cambios físicos y químicos en el material en el que se aplican (Parzanese 2010). Entonces el ultrasonido se define como una forma de energía que viaja en ondas de sonido iguales o mayores de 20.000 vibraciones por segundo, en general son sonidos con frecuencias que están por encima de la capacidad auditiva humana, es decir arriba de 16 KHz (Robles O. et al. 2012)

Un tratamiento de celulosa con ultrasonido comienza con una etapa que daña y fragmenta las fibras de celulosa en partículas más cortas. Las fibras reducen su longitud y también se aparecen signos de erosión en la superficie, fenómeno puede explicarse por la cavitación acústica.

Ultrasonido genera microburbujas que chocan con una sola fibra. Las microburbujas colapsan y generan una gran energía local debido a los efectos de la explosión. La magnitud de la intensidad energética local es proporcional al número de burbujas que se colapsan durante la cavitación, lo que equivale a la duración de la sonicación. La emisión de energía de cavitación puede aflojar las fibras de la superficie de la celulosa y provocar roturas en los enlaces, especialmente en la estructura dañada (Sumari et al. 2013).

De este modo, el impacto ultrasónico degradará gradualmente las fibras de celulosa en un tamaño más pequeño. El mayor tiempo de tratamiento ultrasónico tiene la posibilidad

---

de producir la mayor destrucción por la energía local liberada en la cavitación. La cavitación acústica también genera una disminución en el tamaño de partícula en la escala nanométrico aumentando la cristalinidad. La estructura morfológica de la celulosa cambia después de un tratamiento de ultrasonido para formar piezas más reducidas y separación de microfibrillas de celulosa lo que genera una mayor área superficial (Sumari et al. 2013).

Con tratamiento de ultrasonido y químico la accesibilidad y la reactividad de la celulosa se mejora en comparación con solo tratamiento químico tanto en celulosa nativa como celulosa tratada, esto aunado a que el tratamiento de ultrasonido es un proceso de química verde.

## **2.4 Métodos de Caracterización**

El estudio superficial de los polímeros es de gran importancia para la ingeniería y la industria, que hasta hace poco tiempo, se mantuvo por estudios empíricos. Actualmente se cuenta con el desarrollo de instrumentos y teorías, este campo en la ciencia de los polímeros ha crecido rápidamente para comprender el fenómeno superficial a nivel molecular.

### **2.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Esta es una técnica de las más empleadas para el análisis de superficies, ya que proporciona una imagen tridimensional, el análisis cuantitativo es relativamente directo (Sperling 2006).

Para obtener la imagen por microscopia electrónica, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo rastes con una luz de electrones muy fino. Un rastes es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y después es desplazado hacia abajo a una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retro dispersados y secundarios, además fluorescencia de rayos X y otros fotones de

---

diversas energías. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo y los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas.

Proporcionan información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de estas, donde las áreas oscuras indican las zonas de baja reactividad y las áreas blancas a las zonas rugosas y relieves superficiales. Por lo que la microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido (Skoog et al. 1995).

#### **2.4.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FITR)**

Espectroscopia Infrarroja (IR) trata la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Desde el punto de vista de las aplicaciones conviene subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones: 1. El infrarrojo cercano. Va de la región de los 14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ , puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. 2. El infrarrojo medio. Cubre la región 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. 3. El infrarrojo lejano. Va aproximadamente de los 400-10  $\text{cm}^{-1}$  y se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

La mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de la región del infrarrojo medio comprendido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Skoog et al. 1995).

Para que exista la absorción en el infrarrojo, las vibraciones moleculares deben producir un cambio en el momento dipolar del enlace. Mientras más polar sea el enlace será mayor la intensidad de su absorción y viceversa. Se observaron bandas intensas para las vibraciones entre dos átomos con mucha diferencia en sus electronegatividades tales como el C=O. Las vibraciones simétricas que ocurren sobre un centro de simetría molecular son

---

inactivas en el infrarrojo, porque el enlace no es polar. Así, grupos como C-C, C=C, O-O son semi-simétricos (los dos átomos son iguales) y mostraran absorciones débiles o muy débiles; en perfecta simetría no se observará ninguna señal. Pero, se observarán absorciones fuertes para grupos C-O, C-N, O-H, N-H, C=O, etc. Cada enlace diferente que cubra estas características dará lugar a una o varias señales en el infrarrojo, debido a estiramiento y a la deformación. La intensidad de la absorción depende de la diferencia de carga entre los átomos del enlace. Un enlace polar absorberá fuertemente, un poco polar débilmente, dos átomos con carga idéntica no absorben. La posición de la absorción depende del tipo de átomos que forman el enlace, de la fuerza de este y del cambio ocurrido (estiramiento o deformación) (Skoog et al. 1995).

### **2.4.3. Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos que se producen al interaccionar un haz de rayos x, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente de rayos X por parte de la material (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (Thygesen 2005).

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fases, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X (Yui 1994).

### **2.4.4 Tamaño de partícula**

Esta técnica se basa en el hecho de que al incidir un haz láser sobre las partículas de la muestra, que se encuentran en movimiento, la intensidad de la radiación dispersada varía

---

en el tiempo, ya que la posición de las partículas en la muestra, que cambia constantemente, determina la magnitud y el carácter constructivo o destructivo de la interferencia de la luz dispersada en un punto del espacio por las partículas, lo que se relaciona con la velocidad del movimiento de las partículas y por tanto, con su tamaño (Martinez 2006).

---

## CAPÍTULO III.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 Reactivos y Solventes

- Celulosa de pulpeo kraft blanqueada.
- Hidróxido de sodio. (Fórmula NaOH). Peso molecular 40 g/mol. Forma gránulos. Color blanco. Olor inodoro. Punto de fusión 318°C. Punto inicial de ebullición 1390 °C. Densidad aparente 1150 kg/m<sup>3</sup>.
- Urea. También denominada carbamida, se presenta en forma de pequeños cristales blanquecinos, altamente higroscópicos, con cierto olor amoniacal. Insoluble en disolventes orgánicos (cloroformo y éter). Punto de fusión 132-134°C.

#### 3.2 Formación de Nanocristales de Celulosa (NCC)

La formación de nanocristales de celulosa se inició preparando una solución en frío de celulosa y solvente (CS) basado en el método (Fang 2015) modificado, para la cual se usaron 5g de celulosa (figura 3.2 a), así como 495 g de la siguiente mezcla: 12% en peso de NaOH, 4% en peso de urea y 84% en peso de agua, y se agito (600 rpm, 1 h) a temperatura ambiente (figura 1b).



**Figura 1.** a) Celulosa blanqueada. b) Solución de NaOH/Urea

Una vez preparada la solución de CS se tomaron 6 alícuotas agitando constantemente para que las porciones fueran lo más homogéneas posibles. Para aplicar la sonicación de alta energía se montó un sistema que consiste en una cuba con agua y dos soportes universales.

---

En un soporte se colocará un vaso de precipitado con celulosa CS y en el otro soporte la punta del ultrasonido. El vaso con CS se sumerge dentro de la cuba con agua considerando que el nivel del agua llegue hasta el nivel de la solución de celulosa. Se inserta la punta del ultrasonido Sonics Ultrasonic Processors VC 750 dentro de la cuba con agua en forma de baño sin que la punta toque el fondo del recipiente y sin tocar el vaso de precipitados (figura 2).



**Figura 2.** Proceso de sonicación.

A las primeras muestras solo se le aplicó uno de los dos procesos de sonicación de alta energía explicados a continuación

Con el primer vaso de precipitados con CS se realizó la sonicación dentro de la cuba manteniendo una temperatura de 20°C, aplicando ciclos de 10 segundos de trabajo por 10 segundos de inactividad hasta completar 10 minutos de trabajo efectivo. Al terminar esta muestra se etiqueta como celulosa en solución sonicada 20°C (CSS20).

Con el segundo vaso de precipitado con CS se realizó la sonicación con la solución y el agua de la cuba manteniendo una temperatura de 40°C, aplicando ciclos de 10 segundos de trabajo por 10 segundos de inactividad hasta completar 10 minutos de trabajo efectivo. Al terminar esta muestra fue etiquetada como CSS40.

Una tercer y cuarta muestra se almacenaron en refrigeración a -25°C por 8 horas, para después descongelarlas por una hora metiendo una muestra en agua a 20°C y la otra en agua a 40°C y agitarlas (15 min, 600 rpm), a esto se le denominó criotratamiento; se

---

realizaron 5 criotratamientos, al finalizar el ultimo criotratamiento se etiquetó como celulosa en solución criotratada a 20 y 40°C (CSC20) y (CSC40).

A una quinta y sexta muestra se le aplicó el tratamiento térmico anteriormente descrito y posteriormente fueron sometidas a uno de los dos procesos independientes de sonicación; al finalizar fueron etiquetadas como celulosa en solución criotratada y sonicada a 20 y 40°C (CSCS20) y (CSCS40).

Para finalizar el tratamiento se secaron en estufa a 90°C por 48h hasta evaporación total de agua. Figura 3.



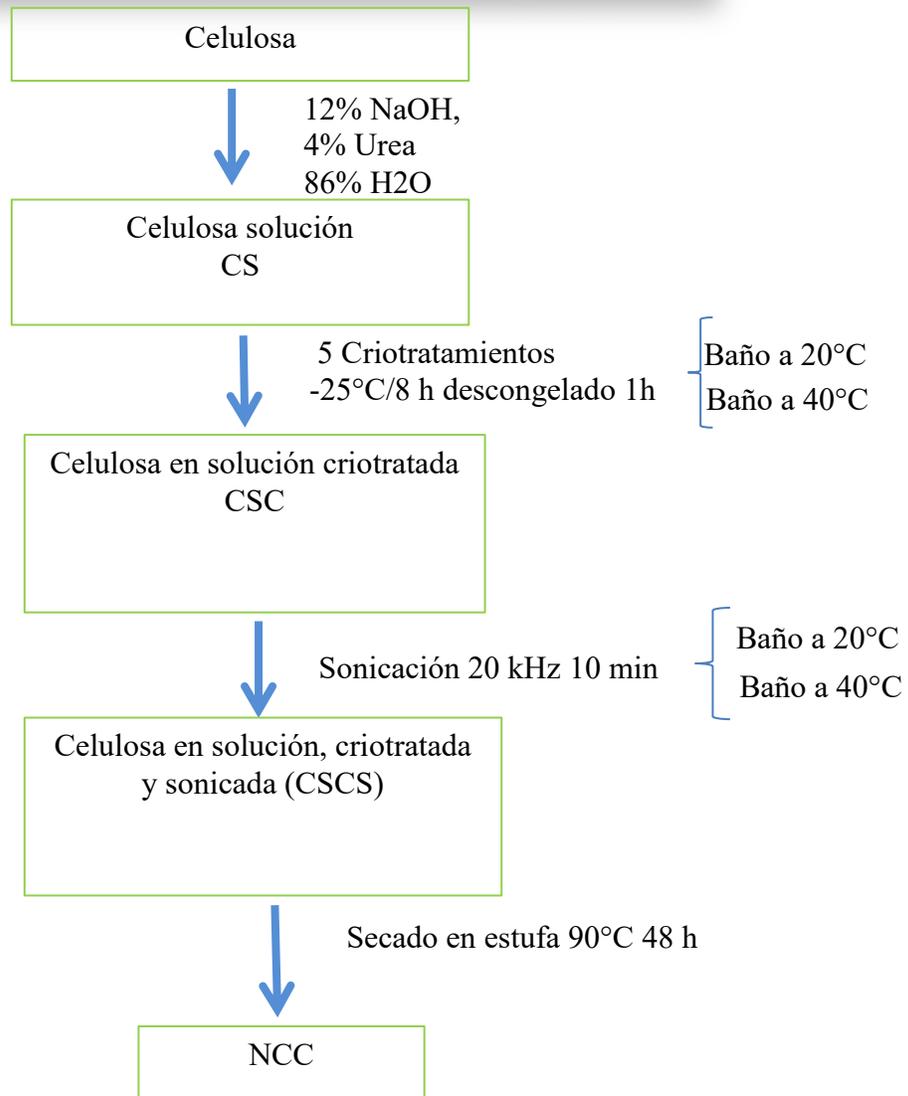
**Figura 3.** Celulosa NaOH/Urea después de secado

## METODOLOGIA

Tabla 1. Inventario de muestras.

<b>Nombre de la muestra</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Sonicación</b>	<b>Criotratamiento (-25°C)</b>	<b>Condiciones adicionales</b>
<b>Celulosa en solución</b>	<b>CS</b>			
<b>Celulosa en solución sonicada 20</b>	<b>CSS20</b>	√		<b>Sonicación en baño a 20°C</b>
<b>Celulosa en solución sonicada 40</b>	<b>CSS40</b>	√		<b>Sonicación en baño a 40°C</b>
<b>Celulosa en solución criotratada 20</b>	<b>CSC20</b>		√	<b>Descongelado en baño a 20°C</b>
<b>Celulosa en solución criotratada 40</b>	<b>CSC40</b>		√	<b>Descongelado en baño a 40°C</b>
<b>Celulosa en solución sonicada y criotratada 20</b>	<b>CSCS20</b>	√	√	<b>Descongelado y sonificado en baño a 20°C</b>
<b>Celulosa en solución sonicada y criotratada 40</b>	<b>CSCS40</b>	√	√	<b>Descongelado y sonificado en baño a 40°C</b>

## Formación de nanocristales de celulosa (NCC)



**Figura 4.** Diagrama de la metodología empleada para la formación de los NCC

---

### 3.3 Técnicas de Caracterización

#### 3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para realizar el análisis morfológico se utilizó un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600 de la superficie de los nanocristales como tratamiento previo, secado de muestras y recubrimiento con película de cobre sobre el porta muestras.



**Figura 5.** Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600

#### 3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

El registro de los espectros IR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, rango de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.** Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR

#### 3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los estudios DRX se obtuvieron a través de un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con radiación de Cu a una longitud de onda de 1.54060.



**Figura 7.** Difractómetro de rayos X Bruker

### **3.3.4 Tamaño de Partícula**

Se realizó la medición del tamaño de partícula en el equipo Nano Sight Nanoparticle Analysis System LM20



**Figura 8.** Equipo Nano Sight Nanoparticle Analysis System LM20

---

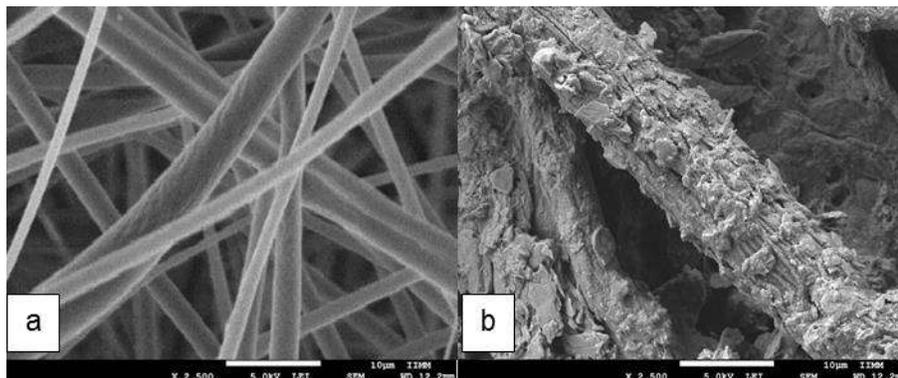
## CAPITULO IV

### 4 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización morfológica por MEB.

Se realizaron observaciones por Microscopia Electrónica de Barrido tanto en la muestra libre de solvente como en las muestras con el tratamiento completo y en las etapas intermedias del proceso.

Respecto al análisis morfológico por MEB de la celulosa libre de solvente (C) (figura 8a) se pueden apreciar fibras lisas, continuas y con diámetros diversos, sin alteración superficial. Por su parte en la figura (8b) correspondiente a la celulosa en solución (CS) se pueden observar las fibras completamente solvatadas, y recubiertas por el solvente. Al quedar adherido el solvente a las fibras indica que hubo una buena interacción debido a que el NaOH se mantiene en contacto permanente con la fibra mediante la fuerza de van der Waals y al mismo tiempo la urea mejora la solubilidad y la estabilidad de la celulosa en solución al acumularse cerca de la región hidrófoba de la celulosa lo que por un lado impide una disolución excesiva y por otra parte evita que las moléculas de celulosa formen agregados (Xiong et al. 2014).

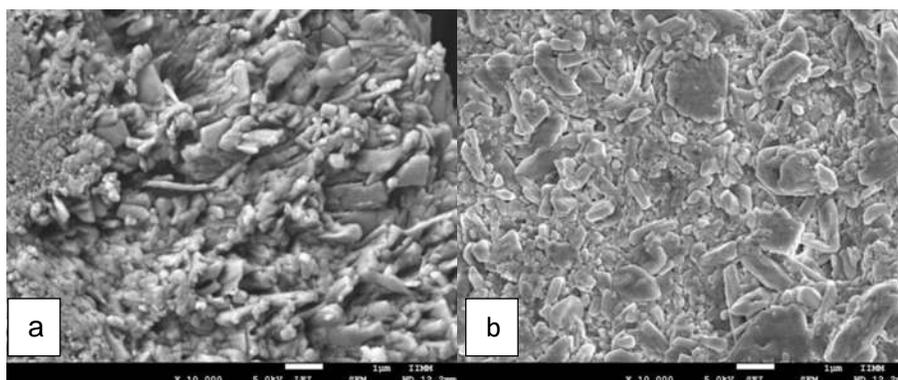


**Figura 9.** Imagen MEB a 2500X de Fibras de celulosa a) sin tratamiento, b) con tratamiento al ser solvatadas con NaOH/Urea

En las micrografías en la figura 9 se observan a las fibras de celulosa con el recubrimiento de NaOH/Urea después de haberseles aplicado sonicación.

---

En la figura 9a se presenta la fibra sonicada a 20°C (CSS20) donde se observa erosión superficial pero con un grado de degradación poco profundo lo que permite comprobar que la sonicación en conjunto con el NaOH/Urea es capaz de ocasionar desintegración del material celulósico debido a que por su grado de alcalinidad tiende a atacar inicialmente la parte externa de la fibra y genera microestructuras. En la figura 9b que corresponde a fibra sonicada a 40°C (CSS40) se observa una mayor dispersión de tamaños de partículas muy heterogéneas que nos indica que la diferencia de temperatura de sonicación en combinación con un ambiente alcalino promueve un hinchamiento interfibrilar con lo que se obtienen cambios significativos en la superficie de la fibra generando una desintegración de la matriz superficial, este proceso permite lograr una dispersión total de la fibra (Jaramillo 2016).

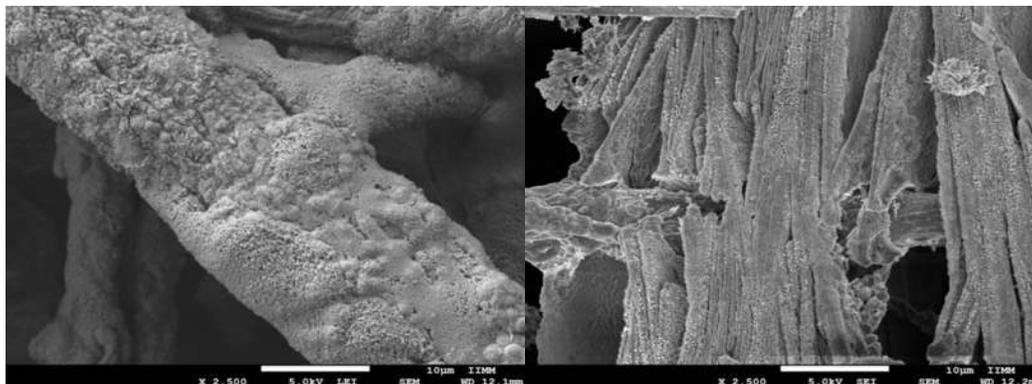


**Figura 10.** Imagen MEB a 10,000X de Fibras de celulosa a) con sonicación a 20 °C. b) Fibras de celulosa con sonicación a 40 °C.

La figura 10 presenta la fibra en baño de NaOH/Urea a la que se le aplicó los 5 criotratamientos a -25 °C y entre cada tratamiento se introdujo en baño a 20°C y a 40°C respectivamente. En 10a que corresponde a baño a 20 °C (CSC20) observamos que la fibra solo sufrió agrietamientos menores en la superficie pero no se presenta daño significativo, se observa que no hay rompimiento severo de fibras. En la figura 10b con un baño a 40°C (CSC40) se observa una fractura total de la fibra que se puede atribuir al hinchamiento interfibrilar debido al estrés generado al interior de la fibra por los cambios de temperatura y por la acción del solvente alcalino al penetrar en la pared de la misma estimando un

---

rompimiento intermolecular posiblemente de los puentes de hidrogeno entre las cadenas de celulosa, por lo tanto los efectos más importantes de la solución NaOH/Urea sobre la celulosa ocurren en condiciones de temperatura superiores a 25°C.



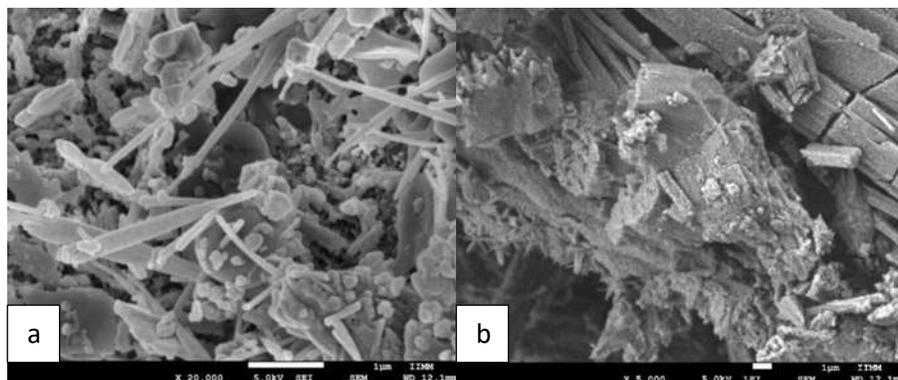
**Figura 11.** Imagen MEB a 2,500X de celulosa criotratada a) a -25°C sometida tratamiento a 20 °C. b) Celulosa criotratada a -25°C y tratamiento a 40 °C

En la figura 11 se presentan las micrografías de la celulosa que se sometió a la combinación del solvente NaOH/ Urea, los 5 criotratamientos a -25°C y la sonicación de alta energía a 20°C y 40°C.

En la imagen figura 11a correspondiente a celulosa en baño a 20 °C (CSCS20) se puede observar la formación de cristales en forma de aguja entre las demás partículas de la fibra celulósica con lo que se demuestra una mayor efectividad del método para crear nanopartículas de celulosa cristalina ya que la mercerización por acción del NaOH/Urea en combinación con el criotratamiento permite mayor accesibilidad al interior de la fibra, y la sonicación que promueve que las regiones interfibrilares menos ordenadas o amorfas se disuelvan permitiendo que las fibrillas tengan una mayor interacción entre ellas al poder reorganizarse, lo que da como resultado una reducción significativa de tamaño de partícula y un consecuente incremento a la cristalinidad y resistencia mecánica. Por su parte en la figura 11b se nota la presencia de cristales en forma de aguja además de paquetes de cadenas celulósicas con un corte homogéneo recto en dirección paralela a la orientación de la fibra, esto se puede atribuir a la geometría cristalina de la celulosa. También observa un incremento considerable de la superficie de contacto, lo que se estima pueda interactuar

---

con otras cadenas poliméricas pudiendo hacer una función refuerzo de una matriz polimérica (Jaramillo 2016, Lavoine et al. 2012).

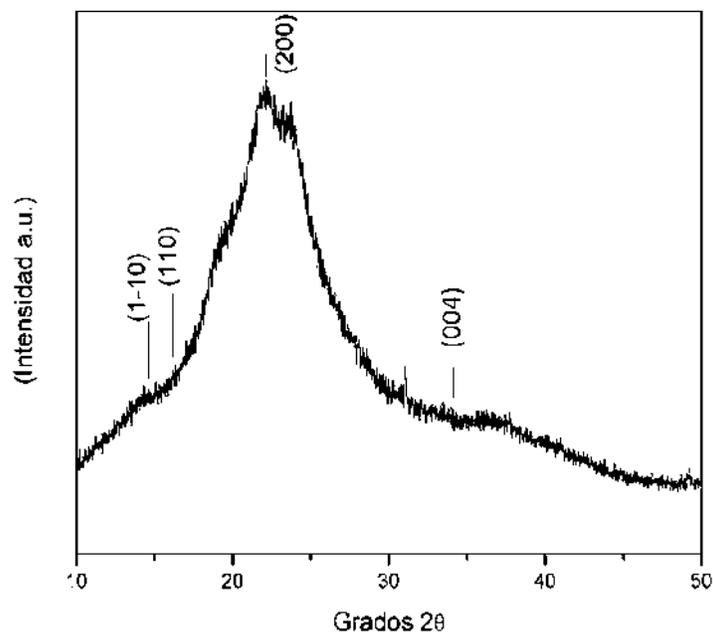


**Figura 12.** Imagen MEB a 20,000X de Celulosa con tratamiesto (NaOH/Urea), con criotratamiento a  $-25^{\circ}\text{C}$  y sometida a sonicación con baño termico a).  $20^{\circ}\text{C}$ .  
b)  $40^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

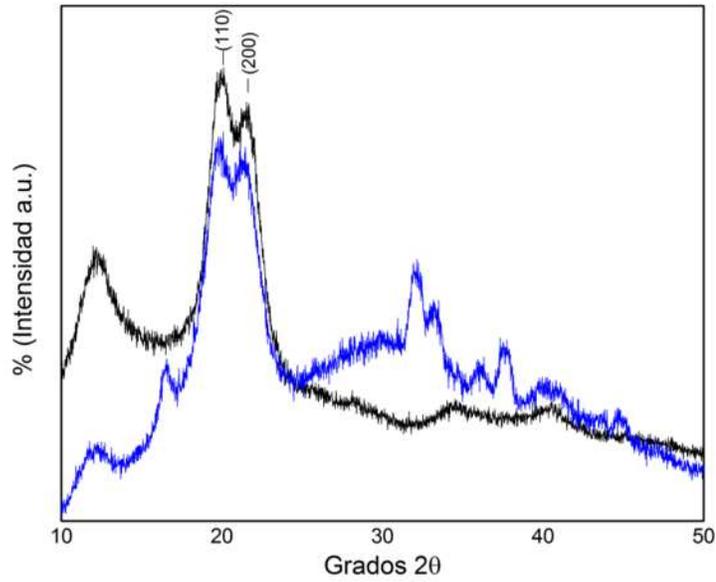
Los análisis de difracción de rayos X se realizaron utilizando un difractometro X Bruker D8 Advance realizando una medición de  $3^{\circ}$  a  $60^{\circ}$  a una velocidad de  $2^{\circ}/\text{minuto}$ .

En la literatura se indica que la celulosa  $I_{\alpha}$  presenta una celda unitaria triclinica  $5.962 \text{ \AA}$ ,  $c= 10.400 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=118.08^{\circ}$ ,  $\beta=114.80^{\circ}$  and  $\gamma= 80.37^{\circ}$ ) (Nishiyama et al. 2002), con cadenas paralelas las cuales son apiladas y unidas por interacciones van der Waals. La estructura muestra también, un corte progresivo a lo largo del eje de la cadena. Celulosa  $I_{\beta}$  presenta una célula unitaria de dos cadenas monoclinicas. ( $a = 7.784 \text{ \AA}$ ,  $b= 8.201 \text{ \AA}$ ,  $c= 10.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$  and  $\gamma= 96.5^{\circ}$ ) (Nishiyama et al. 2002), con apilamiento de cadenas paralelas y cizalla alterna. La celulosa  $I_{\alpha}$  puede ser transformada en celulosa  $I_{\beta}$ , por efecto de tratamientos hidrotérmicos y solventes. (Debzi, 1991).



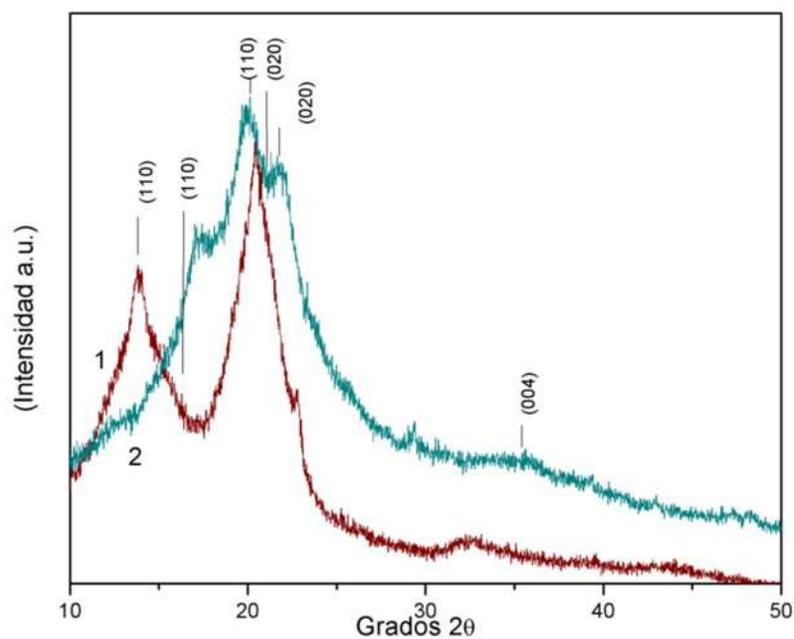
**Figura 13.** DRX de celulosa. Planos de referencia para celulosa  $I_{\beta}$ .

Los resultados de DRX demuestran que el proceso de mercerización por el solvente utilizado, genera a cambios significativos en la estructura cristalina. El patrón de difracción de la celulosa de pulpeo (C) (Figura 12), tiene tres picos característicos de estructura cristalina correspondiente a celulosa  $I_{\beta}$  medida en un ángulo de  $2\theta$  que da como correspondencia en el índice de Miller a:  $14,62^{\circ}$  (110),  $16,29^{\circ}$  (110) y  $22,48^{\circ}$  (200), (Jaramillo 2016).



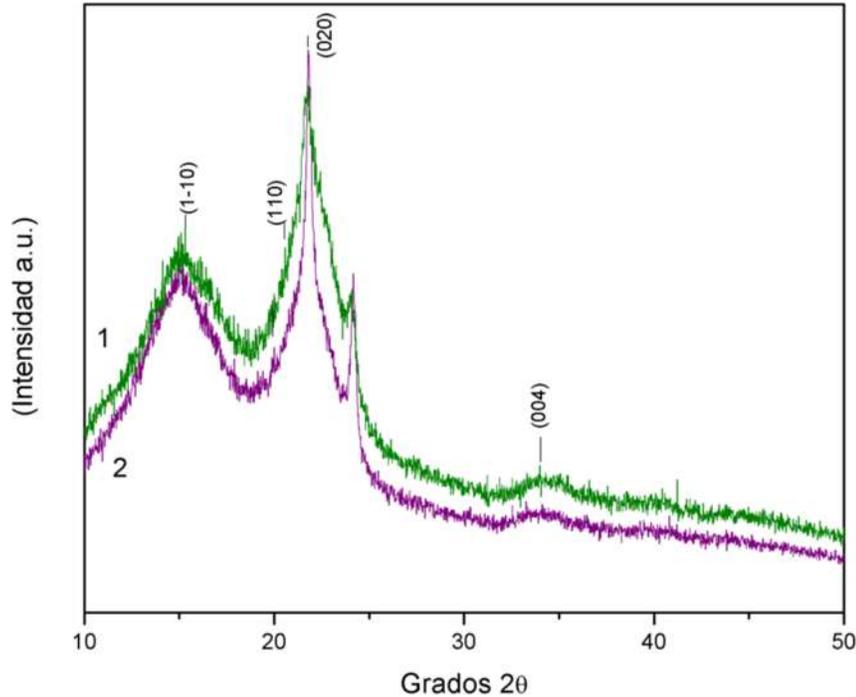
**Figura 14.** DRX de celulosa con criotratamiento y con baño térmico a:  
1) 20°C, 2) 40°C

En las muestras con criotratamiento con NaOH/Urea (CSC) muestran una variación significativa en el patrón de difracción. Para los dos tratamientos (figura 13), en el pico cristalino hay un desdoblamiento para formar dos picos más débiles ubicados a  $2\theta = 20.1$  (110) y  $21.53$  (020), lo que indica la formación de estructura de celulosa tipo II (Yue et al 2016). Así también; para CSC40 se observa un pico definido a  $34.6^\circ$ ; los picos a  $2\theta = 15.4^\circ$ ,  $16.2^\circ$  y  $34.6^\circ$  que son los 4 picos característicos correspondientes a la estructura de la celulosa I (French 2014). Por lo tanto en esta muestra se tiene una combinación de celulosa tipo I y II.



**Figura 15.** DRX de celulosa con tratamiento (NaOH/Urea) y con sonicación a temperaturas de: 1) baño 20°C, 2) baño 40 °C

En la figura 14 observamos que la celulosa sonicada en baño a 40°C (1) (CSS40) presenta un desdoblamiento del pico principal de cristalinidad (110) y (020) en comparación con CSS20, lo anterior se atribuye a que a mayor temperatura hay una mejor interacción con el solvente, un reacomodo y empaquetamiento de las cadenas poliméricas y la formación de cristales, se considera que la naturaleza cristalina no sólo está influenciada por la conformación de las cadenas sino también por el empaquetamiento de las cadenas adyacentes (Wang et al. 2007).



**Figura 16.** DRX celulosa con tratamiento (NaOH/Urea), con criotratamiento a  $-25^{\circ}\text{C}$  y sometida a sonicación con baño térmico 1). a  $20^{\circ}\text{C}$  y 2) a  $40^{\circ}\text{C}$ .

Para CSCS20 y CSCS40 de la figura 15 se observa que los picos en (1-10) y (020) se agudizan, indicando que la combinación de solvente-temperatura y sonicación presentan un efecto en el grado de cristalinidad, al crear un reacomodo más compacto de las cadenas de celulosa (Jaramillo, 2016).

El índice de cristalinidad (IC o CrI) está relacionado con la resistencia y la rigidez de las fibras (Wang et al. 2007). Este índice se calculó usando un método de aproximación simple creado por Segal et al. 1959, que consiste en tomar del difractograma la intensidad de un mínimo y un máximo apropiados para darnos un valor acertado de la cristalinidad que se obtiene mediante la aplicación de la fórmula:

$$IC = \left[ \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \right] \times 100$$

Dónde:

$I_{002}$  es la intensidad del pico cristalino en el máximo a  $2\theta$  entre  $18^\circ$  y  $22^\circ$ .

$I_{am}$  es la intensidad del pico cristalino mínimo a  $2\theta$  entre  $13^\circ$  y  $15^\circ$ .

Los resultados del análisis para el IC se presentan en la Tabla 1. El índice de cristalinidad para la celulosa sin tratar es (C) es cercana a la cristalinidad real encontrada en otros estudios realizados al mismo tipo de pupa kraft blanqueada, que van de un 63% a un 65%, (Ioelovich et al. 1987). En general los resultados encontrados para el índice de cristalinidad confirman el efecto marcado que tiene la solución alcalina de NaOH/Urea, los criotratamientos y temperatura del baño en conjunto con la sonicación, sobre en el proceso mercerización y la obtención de nanoestructuras a partir de la fibra celulósica.

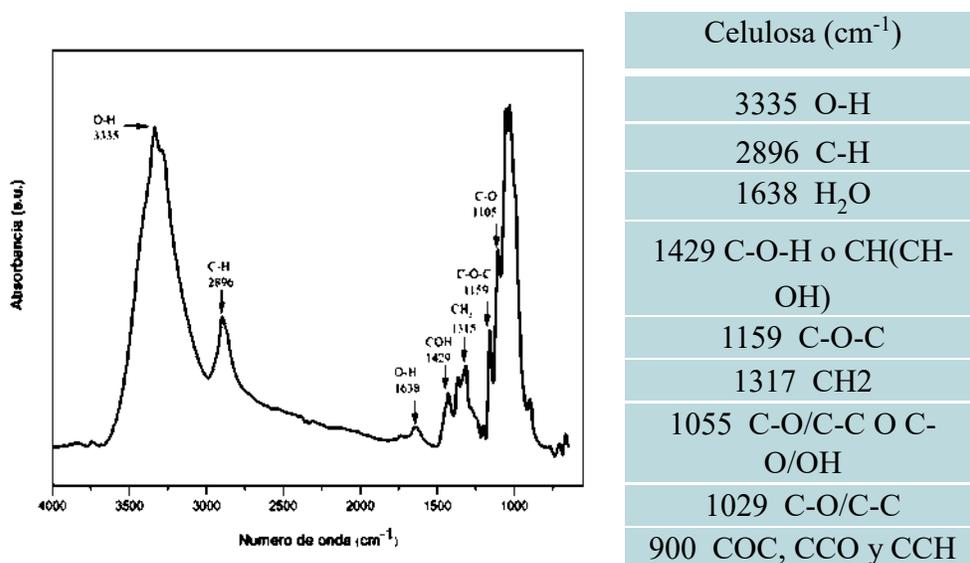
Tabla 2 Índice de cristalinidad para la celulosa y celulosa sometida a tratamientos

<b>Tratamiento</b>	<b>Índice de cristalinidad</b>
C	59%
CSS20	44%
CSS40	63%
CSC20	52%
CSC40	54%
CSCS20	77%
CSCS40	63%

### 4.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 16 muestra el espectro de FTIR-ATR de celulosa. Se distingue la banda ancha de absorción a  $3335\text{ cm}^{-1}$  por las vibraciones de estiramiento de los OH's que participan en uniones de hidrógeno de la celulosa, la señal a  $2900\text{ cm}^{-1}$  y a  $2896\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de estiramiento de los grupos CH y CH<sub>2</sub>, mientras en el pico de  $1638\text{ cm}^{-1}$  son asignados a flexión del enlace O-H del agua adsorbida.

**Tabla 3.** Principales señales FTIR de la celulosa



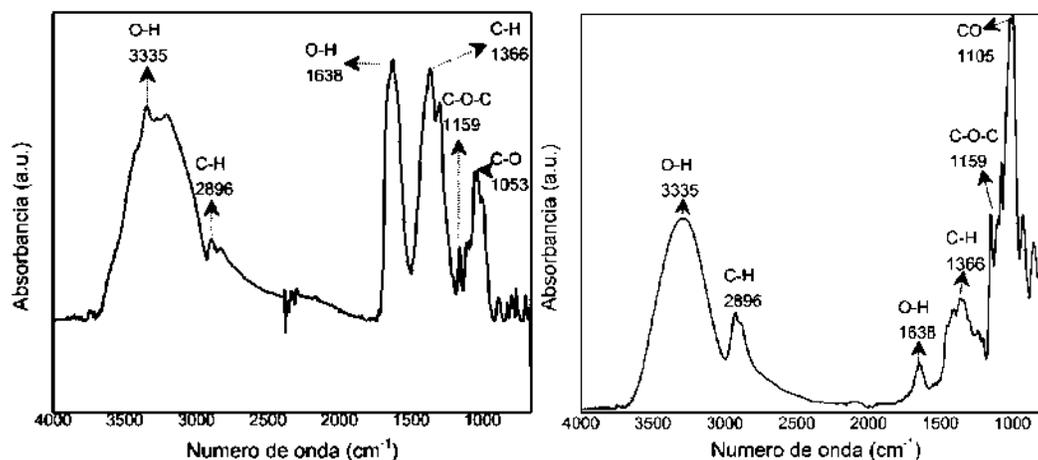
**Figura 17.** Espectro de FTIR de celulosa

(Colom et al 2003)

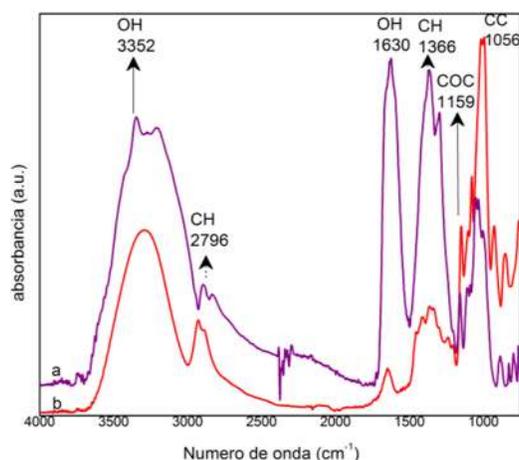
La banda  $1429\text{ cm}^{-1}$  corresponde a H-CH y O-CH en el plano de vibración de flexión. Esta banda es también conocida como la "banda de cristalinidad", lo que indica que una disminución en su intensidad refleja la reducción en el grado de cristalinidad de las muestras (Oh et al 2005).

Las bandas de vibración a  $1317$  y  $1159\text{ cm}^{-1}$  son debidas al CH<sub>2</sub> y CO-C respectivamente, estas son señales de estiramiento asimétrico del enlace glicosídico. Siendo las bandas  $1105$

$\text{cm}^{-1}$ ,  $1055 \text{ cm}^{-1}$  y  $1029 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de flexión  $-\text{C}-\text{O}$ . El pico a  $900 \text{ cm}^{-1}$  es característico a  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{C}-\text{O}$  de estiramiento de  $\text{C}-\text{CH}$ , la banda a  $662 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{C}-\text{OH}$  fuera del plano.



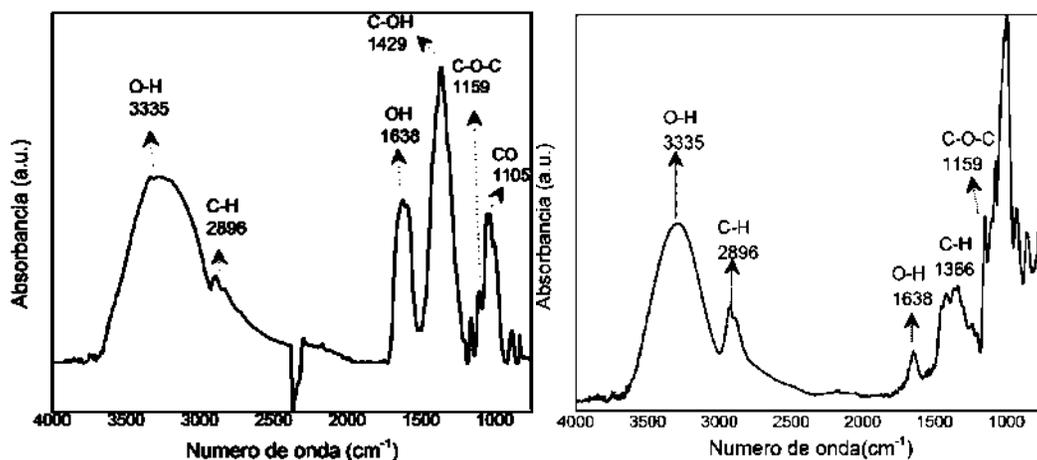
**Figura 18.** FTIR de Celulosa tratada con (NaOH/Urea) sonicada a)  $20^\circ\text{C}$  y b)  $40^\circ\text{C}$



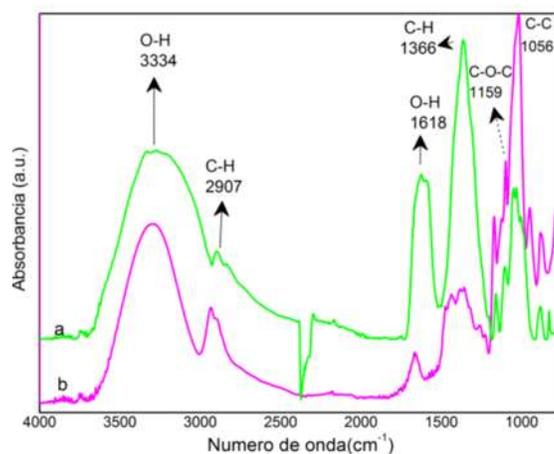
**Figura 19.** FTIR comparativo de Celulosa tratada con (NaOH/Urea) sonicada a)  $20^\circ\text{C}$  y b)  $40^\circ\text{C}$

En las Figura 17 y 18 se muestra el espectro de la celulosa que se sometió a un proceso de sonicación en baño a  $20^\circ\text{C}$  y a  $40^\circ\text{C}$ , se puede identificar que la muestra sometida a  $20^\circ\text{C}$ , presenta claramente señales más intensas correspondientes a los grupos hidroxilos ( $3352 \text{ cm}^{-1}$  y  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ) las cuales son atribuidas a interacciones puentes de hidrogeno generadas con NaOH proveniente del solvente y el agua ligada.

En contraste para los tratamientos a 40 °C el ensanchamiento de la vibración a 3352  $\text{cm}^{-1}$  muestra una mayor presencia de interacciones intramoleculares y no al agua ligada 1630  $\text{cm}^{-1}$ . También se puede observar que la vibración debida al enlace glicosídico presenta un comportamiento similar en los dos tratamientos hay un desplazamiento de la señal de 1150  $\text{cm}^{-1}$  de la celulosa pura a 1163  $\text{cm}^{-1}$  en la celulosa sonicada, lo cual sugiere rompimiento a baja escala del enlace glicosídico.



**Figura 20.** FTIR de la Celulosa con tratamiento (NaOH/Urea) criotratada y con baño a a) 20°C y b) 40°C

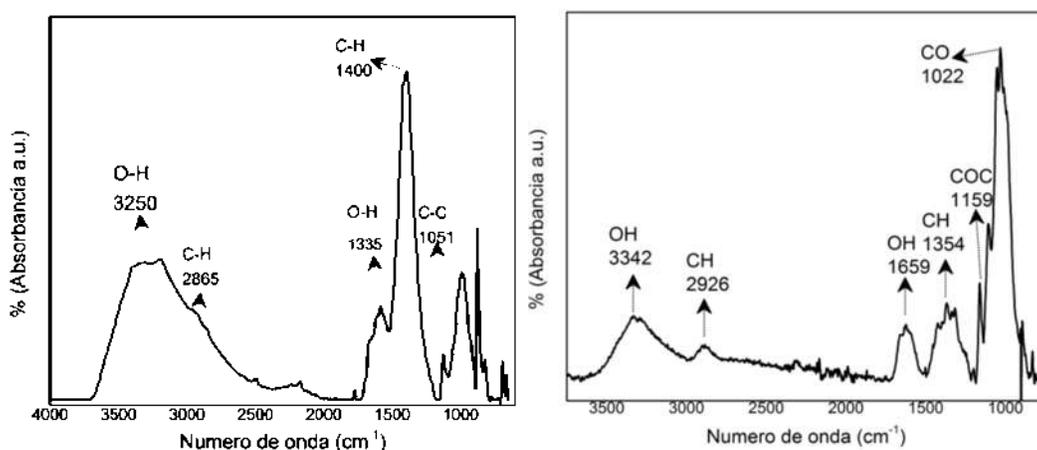


**Figura 21.** FTIR comparativo de Celulosa con tratamiento de (NaOH/Urea) criotratada y con baño a a) 20°C y b) 40°C

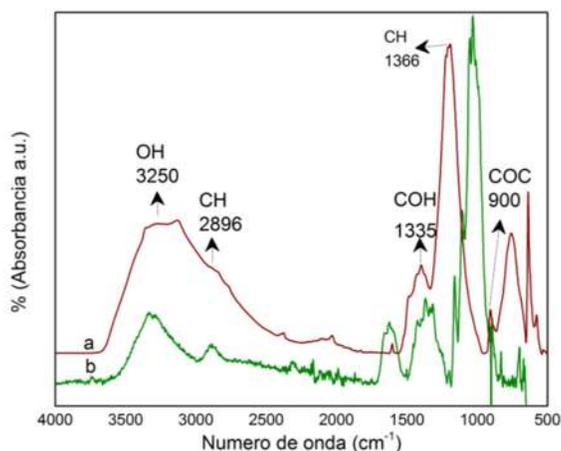
Las figuras 19 y 20 muestran el análisis del espectro de absorción de la celulosa criotratada y con un tratamiento posterior a 20°C y 40°C (CSC20 y CSC40). Las señales de

absorción presentan una reorganización en las señales correspondientes a los grupos OH, se observa un pico definido característico de vibraciones de estiramiento de OH, de acuerdo a (Mondragón 2017) en  $3406\text{ cm}^{-1}$  aparecen señales definidas debidas a enlaces intramoleculares por puentes de hidrogeno de C(3)OH a C(6)OH y O(5), así como también la presencia de urea se denota en  $3183\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia a N-H estiramiento (asimétrico, Amida A) y estiramiento en (O (6) - H · O (6) por puente de hidrogeno intermolecular (Yue et al 2016). Para nuestro ensayo en los tratamientos con criotratamiento y baño a  $20^{\circ}\text{C}$  se observa un hombro en la banda a  $3334$ , lo cual puede asociarse a la presencia de la urea.

Un notable decremento en la intensidad de la absorción en  $1159\text{ cm}^{-1}$  es atribuido a la vibración de estiramiento de los grupos C-O-C. Lo cual sugiere un efecto de hidrólisis en la estructura de la celulosa debida el pretratamiento con el álcali combinado con la temperatura, por lo cual a  $40^{\circ}$  hay aun mayor decremento en la intensidad del enlace glicosídico. Lo anterior indica que es posible obtener celulosa con menor peso molecular.



**Figura 22.** FTIR de la Celulosa con tratamiento de (NaOH/Urea) sonicada y criotratada a)  $20^{\circ}\text{C}$  y b)  $40^{\circ}\text{C}$



**Figura 23.** FIIR comparativo de la celulosa con tratamiento de (NaOH/Urea) sonicada y criotratada a) 20°C y b) 40°C

El espectro FTIR de la figura 21 pertenece a los tratamientos en donde la celulosa fue criotratada y sonicada con dos temperaturas diferentes. En los tratamientos a 20°C, la vibración de estiramiento del enlace glicosídico no se percibe, y predomina la señal intensa a 1366 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a C-H, recordemos que esta señal es denominada “banda de cristalinidad”, una mayor intensidad de esta señal se traduce en un mayor grado de cristalinidad, aunado a un mayor rompimiento de los enlaces glicosídico. Adicionalmente; se observa el pico a 900 cm<sup>-1</sup> de vibraciones de estiramiento en los movimientos de los átomos C-5 y C-6 (Oh, S. Y. *et al*; 2005). En los tratamientos llevados a 40°C, es importante apreciar que la señal en 1368 es de intensidad baja y el enlace glucosídico (1160 cm<sup>-1</sup>) aún se presenta.

Comparando los dos espectros a 20°C y 40 °C (Figura 22), se percibe una clara diferencia en la intensidad de la señal atribuida a la vibración de flexión del C-O (1031cm<sup>1</sup>), lo cual sugiere que el proceso de hidrolisis es más evidente en los tratamientos a 20°C, adicionalmente el solvente utilizado es activado a esta temperatura (Almlöf 2013, Xiong et al 2014) por todo lo anterior, se favorecen las interacciones intermoleculares con el agua-solvente.

---

#### 4.4 Tamaño de Partícula.

El tamaño de partícula se midió mediante NTA – Nano Tracking Analysis – que utiliza un sistema de seguimiento de movimiento browniano con el que se localiza un número estadísticamente significativo de nanopartículas. Lo que permite visualizar las nanopartículas como puntos de dispersión de luz.

En la tabla 2 y en la figura 23 se muestran los resultados obtenidos en la medición del tamaño de partícula de las muestras tanto de la celulosa libre de tratamiento como en la celulosa con los diferentes tratamientos, donde se puede observar una reducción del tamaño de partícula por debajo de los 100 nanómetros en las fibras en todos los tratamientos, lo que permite comprobar que los tratamientos son efectivos para obtener nanoestructuras. Al realizar una comparación con la información de bibliografía donde utilizan fibra vegetal similar para obtener nanocristales usando la técnica de Habibi et al. (2010) reportan un tamaño de partícula entre 100 y 200nm (Habibi et al. 2010), que es mayor a los mostrados en la tabla 2.

**Tabla 4** Tamaño de partícula de celulosa sin tratamiento y con tratamiento.

Tratamiento	Media (nm)	Moda (nm)	Desviación estándar (nm)
C	372	61	258
CSS20	45	24	49
CSS40	40	30	24
CSC20	44	31	29
CSC40	50	5	45
CSCS20	72	63	46
CSCS40	46	32	30

#### 4.5 Análisis Complementario

##### 4.5.1 Determinación del Contenido de $\alpha$ Celulosa de la Fibra.

---

La determinación del contenido de alfa celulosa se realizó siguiendo la metodología de la norma ASTM D 1103-60 (1977).

Para la determinación del contenido de alfa  $\alpha$  celulosa en la fibra de pulpeo kraft blanqueada sin tratamientos se utilizó el método para harina libre de lignina y extraíbles.

Se aplicó maceración en una solución de hidróxido de sodio y posteriormente ácido acético con sus respectivos lavados; lo que se obtuvo fue un residuo final seco que se pesó como  $\alpha$  celulosa. Esta proporción se encuentra dentro del rango encontrado en la bibliografía (Lima 2013).

**Tabla 5** Valores de  $\alpha$  celulosa y humedad.

Variable medida	Porcentaje <sup>1</sup>
Contenido de alfa celulosa	75%
Contenido de humedad	5.84%

<sup>1</sup>El porcentaje se calculó en base al peso inicial de la holocelulosa.

---

## 5. Conclusiones

En base a los objetivos planteados, a continuación se enlistan las conclusiones que se logran por el desarrollo del presente trabajo de investigación.

El tratamiento alcalino a base de NaOH/Urea mejora la solvatación y estabilidad de las fibras de celulosa a través de la formación de una estructura tipo vaina. Se determinó un efecto de la temperatura en la estructura entre el solvente y la celulosa, predominan las interacciones puente de hidrogeno entre la celulosa y el solvente, y al incrementar la temperatura a 40°C predominan las interacciones intramoleculares de la celulosa.

En los nanocristales obtenidos con criotratamientos (CSC20 y CSC40), mostraron un efecto de hidrolisis principalmente por la ruptura del enlace glucosídico, lo cual permite obtener celulosa de menor peso molecular.

La combinación de los tratamientos de criotratamiento-sonicación-temperatura, genera la formación de nanocristales, en donde a menor temperatura se favorece el rompimiento de enlaces glucosídicos y un incremento de la cristalinidad

En referencia al análisis morfológico, se concluye que la sonicación de la CS ocasiona ruptura de las fibras, y a mayores temperaturas (40°C) se promueve el hinchamiento de las fibras, por su parte los criotratamientos y uso de temperatura a 40°C, provocan un hinchamiento interfibrilar y un rompimiento de los puentes de hidrogeno de las cadenas de celulosa.

La combinación de los tratamientos criotratamiento-sonicación-temperatura, permite la accesibilidad a las fibras, la disolución y reacomodo de las fibras, lo que en consecuencia genera una significativa reducción de tamaño de partículas, incremento de cristalinidad hasta un 77%. En todos los tratamientos se obtuvieron tamaños de partícula menores a 80 nm, lo que permite comprobar que los tratamientos son efectivos para obtener nanocristales.

Por lo cual el uso de un solvente ecológico y tratamientos permiten obtener estructuras cristalinas con la una mayor área de contacto superficial, una mayor resistencia mecánica, lo cual potencializa su uso como materiales de refuerzo en matrices poliméricas.

---

## 6 BIBLIOGRAFÍA:

- Abraham E., Deepa B., Polhan L.A., Jacob M. Thomas S., Cuelbar U. y Anandsiwala R. 2011. Extracción de nanocelulosa fibrils from lignocelulosic fibers. Anovelaprovech. Carbohydrate Polymers 86, 1468-1475.
- Almlöf A. H. 2013 Mercerization and Enzymatic Pretreatment of Cellulose in Dissolving Pulps. Sweden. Karlstad University. Faculty of Health, Science and Technology. Department of Engineering and Chemical Sciences
- ASTM D1103-60,1977. Standard Test Method for Determination of alpha cellulose on wood. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Boyd R.N. y Morrison R.T. 1998. Química Orgánica 5° ed. México. Pearson Editorial.
- Carchi D.E. 2014. Aprovechamiento de los residuos agrícolas de cultivo de banana para obtener nanocelulosa. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Cuenca.
- Cherian B.M. y Koltaisamy M. 2010. Isolation of nanocelulosa from pineapple leaf fibers by steam explosion. Carbohydrate Polymers 81, 720-725.
- Chinga C.G. 2011. Cellulose fibers, nanofibers and microfibrils .Nanoscale research letter a spring. Journal Open.
- Chinga C.G. 2011. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Research Letters 2011, 6:417
- Cintas P., Giangarlo C., Berga A. y Martina K. 2015. Interplay Between Mechanochemistry. Top CurrChem 369, 239-284.
- Colom, X., F. Carrillo, F. Nogues, P. Garriga (2003) Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability, 80, 543-549.

- 
- Colvin R, Sowden J 1985: The three-dimensional morphology of aggregates of native cotton cellulose microfibrils. *Int J Biol Macromol*, 7(4):214-218.
- Debzi E.M., Chanzy H. Sugiyama J, P. Tekely, G . 1991. Excoffier, *Macromolecules*, 24, 6816
- Dieter K., Brigitte H., Hans-Peter F. y Andreas B. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Polymer Science* 44, 3358-3393.
- Fang Y., Duan B., Ang Lu, Maili L., Huili L., Xiaojuan X. y Zhang L. 2015. Intermolecular Interaction and the Extended Wormlike Chain Conformation of Chitin in NaOH/Urea Aqueous Solution. *Biomacromolecules*.
- Frederick O.O. y Tai H.M. 2016. Ultrasonic degradation of sweet potato pectin and antioxidant activity. *Ultrasonic Sonochemistry*, Elsevier.
- French A.D. 2014. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*. 21:885–896
- Gimenez A.M., Moglia J.C. y Hernandez R.P. 2005. Anatomía de la madera . Universidad Nacional del Estero.
- Gomiz A.M. 2012. Tecnología de los polímeros. Procesado y propiedades. Universidad de Alicante.
- Granström M. 2009 Cellulose Derivates: Synthesis, properties and applications. Faculty of Science. University of Helsinki.
- Habibi Y. Lucia L. A., Rojas J. O. 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500
- Henze T., El S.O.A., Koschello A. 2018. Cellulose Derivates. *Polymer and composites Materials*. Springer Series.
- Herrera C.F.A. 2004. Ciencia de los polímeros. Universia

- 
- Ioelovich M.Y., Veveris G.P. 1987. Determination of Cellulose Crystallinity by X-ray Diffraction Method. Institute of Wood Chemistry, Riga, Latvia. *J. Wood Chemistry*. 5, 72-80.
- Jaramillo Q.N. 2016 Efecto del proceso de mercerización en el comportamiento de la fibra de hoja de piña (FHP) como refuerzo en una matriz de polipropileno. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Colombia
- Kampeerapappum P. 2015. Extracción and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from Corn Husk. *Journal of Metals, Materials and minerals* 25, 19-26.
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. 2012. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Elsevier Carbohydrate Polymers* 90: 735– 764.
- Lima R. L. 2013 Evaluación De La Composición Química Y Propiedades Físicas De Madera Y Corteza De Cuatro Coníferas Para La Producción De Bioenergía. Universidad Autónoma De Nuevo León Facultad De Ciencias Forestales.
- Martínez J.A. 2006. Determinación del tamaño de partícula mediante dispersión angular de la luz. Instituto de Materiales y Reactivos. Universidad de la Habana
- Mendoza U.G. y Rodríguez-Lopez J.L. 2007. La nanociencia y la nanotecnología, una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos* 14(29).
- Mikkola J.P., Kirilina A., Pranovich A., Holbom B., Kustov L.M. y Murzin D.Y. y Salmi T. 2007. Ultrasound enhancement of cellulose processing Ionic liquids: from dissolutions towards functionalizations.
- Mishra S. P. Manent A S. Chabot B. Daneault C. 2012. Production Of Nanocellulose From Native Cellulose – Various Options Utilizing Ultrasound. *BioResources* 7(1): 422-436

- 
- Mondragón C.P. 2017 Espectroscopia DE Infrarrojo Para Todos ...y 51 espectros de alimentos consumidos en México. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A. C.
- Moran J. 2008. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de sisal- caracterización. Asociación Argentina de Materiales
- Nishiyama Y., . Langan P, Chanzy H., Am. Chem J. 2002 Soc., 124, 9074
- Nuñez C.E. 2004. Programa de investigación de pulpa y papel. Universidad de Misiones.
- Odian G. 2004.Principles of polymerization 4°ed. USA WileyInterscienceEditions.
- Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., & Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. Carbohydrate Research, 340, 417–428.
- Parzanese M. 2010 Ultrasonidos. Tecnología para la industria alimentaria. F. 19
- Pineda P.M.G. 2014. Interacción Nanowhiskas de Celulosa/ Poliacrilato de Butilo. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Patricia A. M. 2014. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación. Universidad Politécnica De Valencia.
- Qi H., Novel Functional Materials Based on Cellulose.2017. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, DOI 10.1007/978-3-319-49592-7\_2
- Qi H. Yang Q. Zhang L. Liebert T. Heinze T. 2011.The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process. Springer Science+Business Media B.V.
- Ramos del Valle L.F. 2006. Nanotecnología. Centro de Investigación de química Aplicada. Ingeniería. IX,(33)
- Robles O.L., Ochoa M.L. 2012. Ultrasonido y aplicaciones en el procesamiento de alimentos. Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha 13, 109-122.

- 
- Rojas O.J. 2016. Cellulose Chemistry and properties: Fibers, Nanocellulose and Advanced Materials.
- Sanjuán D.R. 1997. Obtención de pulpas y propiedades de fibras para papel. Universidad de Guadalajara.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E. and Conrad, C.M. 1959. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
- Seymour R.B. y Caracher C.E. 1995. Introducción a la química de los polímeros. Reverti S.A.
- Skoog D. y Leary J. 1995. Análisis Instrumental 4° ed. México McGraw Hill.
- Sperling L.H. 2006. Introduction To Physical Polymers Science 4°ed. USA Jhon Wiley Publications
- Sumari S., Roesyadi A., y Sumarno S. 2013. Effects of ultrasound on the morphology particle size, crystallinity and crystallite size of cellulose. *Chemistry and Chemical Engineering Biotechnology for Industry* 14, 229-239.
- Tang J. Sisler J. Grshkewich N. y Chu T.F. 2017. Functionalization of cellulose nanocrystals for advanced applications. *Journal of Colloid and Interface Science* 494, 397-409.
- Thygesen A. Oddershede J, Hans Lilholt H, Belinda A, Kenny S. 2005. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose* 12:563–576.
- Turbak A.F., Snyder F.W. y Sanderberg 1983. Microfibrillated Cellulosa. A new cellulose product: properties, uses and commercial potentials.
- Wang, B., Sain M. y Oskman, K.. (2007). Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials* 14, 89–103.

- 
- Xiong B. Zhao P. Kai Hu K. Zhang L. Cheng G. 2014. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: role of urea. Springer Science Business Media Dordrecht.
- Yue Y., Hang G. Wu Q. 201. Transition properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure. *Bioresurces*. 8:4.
- Yui T., Imada K. 1994. Molecular and Crystal Structure of the Anhydrous Form of Chitosan. *Macromolecules* 27 (7601-7605)
- Zhou J., Zhang L. 2000. Solubility of cellulose in NaOH/Urea aqueous solutions. Department of Chemistry, Wuhan 430072, China. *Polymer Journal* 32:10 (866-870)

## 7.- ANEXOS

**Anexo1.** Graficas de tamaño de partículas obtenidas mediante NTA. a) C, b) CSS20  
c) CSS40, d) CSC20, e) CSC40, f) CSCS20, g) CSCS40

