

Funcionalización de nanocelulosa extraída de estopa de fique mediante su modificación con nanopartículas de plata

Laura Alejandra Díaz Serrano

Trabajo de grado presentado para optar por el título de Química

Directora

Marianny Yajaira Combariza Montañez

Ph. D. en Química Analítica Ambiental

Co-Director

Sergio Andrés Ovalle Serrano

Químico

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A la Santísima Trinidad y a la Virgen María por ser mi fortaleza, guía y consuelo en todo momento.

A mis padres por su constante amor, apoyo, entrega y dedicación.

A mis hermanas por la alegría, fe, carisma y fervor que me inculcaron para afrontar cada obstáculo presentado.

A la Ciencia, la cual me inspira a descubrir e investigar sobre nuevas cosas y a entender que no sólo es cuestión de disciplina sino de paciencia y pasión.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por darme la vida e irradiar su amor profundo en mi corazón, por su sabiduría brindada para llevar a cabo todos mis estudios; por colocar siempre las oportunidades y personas adecuadas en cada instante del camino.

A mis padres Nelly Serrano y Víctor Díaz, mis hermanas Andrea, Milena y July, por ser el regalo más precioso que me dio la vida y la motivación más grande para seguir adelante. Gracias porque con su apoyo incondicional, esfuerzo, paciencia, consejos y oraciones hicieron de mí una persona íntegra.

A mi Familia, tíos y primos por su comprensión y escucha ante las dificultades presentadas. El ejemplo de cada uno de ustedes me incentivó a culminar de la mejor manera cada etapa de la vida y a reconocer que lo importante no es vivir juntos sino estar unidos.

A mi directora Marianny Combariza, mi codirector Sergio Ovalle y al profesor Cristian Blanco por confiar en mí y brindarme la oportunidad de hacer parte del Grupo de Investigación GIFTEX. Gracias por su infinita paciencia, orientación, amabilidad y aporte científico.

A todos los miembros del Grupo de Investigación GIFTEX y los seminarios brindados que forjaron en mí una persona más crítica y puntual. A Manuel Fonseca y Yanbrandan por su inmenso servicio y colaboración en todo momento, a Genny Martínez por sus sabios consejos y reflexiones diarias que hicieron de mí una persona más fuerte, a Eduar Gutiérrez por su amabilidad siempre y solución ante los temas complejos, a Patricia Cuevas por su bonita y divertida forma de ser.

Al Laboratorio de aguas, CEIAM, a Yaneth Quintero y Patricia Pico por su enseñanza y por haberme abierto las puertas del laboratorio para adquirir nuevas habilidades. A Paolita, Erika, Sheylla, Dani y Tani por su alegría y entusiasmo siempre. A los miembros administrativos, Zulmita, Marlon, Jazmín y Lilian por su comprensión y escucha.

A mis Evaluadores, el Profesor Fernando Martínez y Fabián Ríos, por su interés, aporte y compromiso en mi proyecto de investigación.

A la Universidad Industrial de Santander, a todos los profesores y compañeros que hicieron parte del proceso educativo y me permitieron escalar profesionalmente.

A los laboratorios de Microscopia, Difracción e Instrumentación Química por los servicios y atención prestada.

A Héctor Sánchez por su admiración hacia mí, por su infinita paciencia, amor, perseverancia, entrega, apoyo y compañía cuando más lo necesitaba, a Laura Medina, mi niña valiente, por su compañía, fuerza y motivación ante cada situación, a Lucía Novoa por ser luz y voz de aliento ante cada prueba de la vida, por brindarme alegría y paz. A ustedes tres, mil gracias por ser mis angelitos y sacar el tiempo, lo más preciado en la vida, para compartir conmigo los momentos más importantes de mi vida.

A María Lozada por sus gratos consejos y locuras escuchadas. Contigo aprendí que tenemos la oportunidad de empezar de nuevo cada día y ser mejores. Gracias porque querer siempre lo mejor para mí.

A Karen Rodríguez y Sergio Patiño por demostrarme que el trabajo en equipo es la mejor forma de sobresalir en la vida. Mis guerreros sabemos que nuestra confianza siempre estará puesta en Dios. Gracias por tanto.

A mis amores Alejandra Guerrero, Paula Uribe, Lizeth Pabón y Laura González, por ser fuente de una amistad duradera y apoyo incondicional. Gracias por tantas alegrías vividas y momentos únicos que vivirán por siempre en nuestros corazones.

A Daniel Durán y Jessica Cabezas por el apoyo, serenidad, alegría y motivación que me transmitieron en cada momento.

A Lida Arias y Oscar Barón por ser luz en mis días oscuros y sembrar en mí la esperanza. Gracias por sus consejos y apoyo incondicional, por las sonrisas y los gratos momentos vividos que aun en la distancia nos han fortalecido como verdaderos amigos.

A Diana Urbina y Familia Rivera Flye por ser semillitas de amor en Dios y brindarme siempre un consejo apropiado en el momento indicado.

A Jennifer Cáceres, Daniel Quintero Paola Bautista y Angie Marin por ser el ejemplo más claro de que una amistad no crece por la presencia de las personas, sino por la magia de saber que aunque nos las veas, las llevas en el corazón y siempre estarán para ti.

A Angie Centeno, Kevin Cepeda, Vianny Gutiérrez y Karina Pradilla por mostrarme que la sonrisa es el idioma de las personas inteligentes y que no debemos complicarnos sino buscar soluciones.

A Jorge Gutiérrez por enseñarme que los desafíos son los que hacen la vida interesante y sobrellevarlos nos fortalece como persona. Gracias por enseñarme a valorar lo que tenemos y a compartir siempre el conocimiento.

A Silvia Serrano, Angélica Bravo, Katherine Frohard y María Alejandra Flores por ser el símbolo más puro de una amistad verdadera e inigualable. Ustedes han marcado mi vida y me han fortalecido como ser humano.

A todos ustedes, los quiero mucho y estarán siempre en mi corazón.

Contenido

	Pág.
Introducción	20
1. Objetivos	23
1.1 Objetivo General.....	23
1.2 Objetivos Específicos.....	23
2. Marco Teórico.....	24
2.1 Fibras naturales y fique	24
2.2 Materiales lignocelulósicos.....	29
2.3 Nanomateriales y Nanopartículas	31
2.4 Bionanocompositos.....	36
3. Antecedentes	39
4. Metodología	43
4.1 Materiales y reactivos	44
4.2 Métodos.....	45
4.2.1 Limpieza y pretratamiento de la estopa de fique	45
4.2.2 Deslignificación y blanqueamiento de la estopa de fique.....	45
4.2.3 Extracción de nanofibras de celulosa por oxidación TEMPO y desintegración mecánica..	46
4.2.4 Síntesis de nanopartículas de plata	47
4.2.5 Purificación del bionanocomposito.....	49

4.3 Caracterización	49
4.3.1 Titulación conductimétrica	49
4.3.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	50
4.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z.....	51
4.3.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	51
4.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	51
4.3.6 Difracción de Rayos X (DRX).....	52
4.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA).....	53
4.3.8 Prueba de Fehling	53
5. Resultados y discusión	54
5.1 Limpieza y deslignificación de la estopa de fique	54
5.2 Obtención de nanofibras de celulosa a partir de estopa de fique mediante oxidación con tiempo.....	55
5.3 Síntesis de los bionanocompositos	57
5.4 Caracterización	60
5.4.1 Prueba de Fehling	60
5.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	61
5.4.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	65
5.4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	68
5.4.5 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS)	72
5.4.6 Distribución de tamaño	73

5.4.7 Titulación Conductimétrica	74
5.4.8 Potencial Zeta.....	76
5.4.9 Análisis termogravimétrico (TGA).....	77
6. Conclusiones.....	80
7. Recomendaciones	82
Referencias Bibliográficas	83
Apéndices.....	97

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Estructura de las fibras vegetales. Adaptado de Pereira et al. (Pereira et al., 2015).....	25
<i>Figura 2.</i> Planta de fique.	26
<i>Figura 3.</i> Estructura de celulosa. Adaptado de Habibi et al. (Habibi et al., 2010).....	30
<i>Figura 4.</i> Cambios morfológicos del material lignocelulósico antes y después de la deslignificación. Adaptado de Forero <i>et al.</i> (Forero, 1993).....	32
<i>Figura 5.</i> Técnicas de síntesis de nanomateriales. Adaptado de De Lamo Santamaría <i>et al.</i> (De Lamo Santamaría, 2015).....	35
<i>Figura 6.</i> Formación de un bionanocomposito. Adaptado de Biondi <i>et al.</i> (Biondi, Borzacchiello, Mayol, & Ambrosio, 2015).....	37
<i>Figura 7.</i> Enfoques para la elaboración de NCHs. Adaptado de Thoniyot <i>et al.</i> (Thoniyot et al., 2015).	39
<i>Figura 8.</i> Metodología general del proyecto.	44
<i>Figura 9.</i> Procedimiento limpieza y pretratamiento de la estopa de fique.	45
<i>Figura 10.</i> Procedimiento de la deslignificación y blanqueamiento de la estopa de fique	46
<i>Figura 11.</i> Procedimiento de oxidación mediado por TEMPO.....	47
<i>Figura 12.</i> Procedimiento síntesis de hidrogeles.....	48
<i>Figura 13.</i> a) Purificación de los hidrogeles. b) Prueba NaCl.....	49
<i>Figura 14.</i> Estopa de fique. a) Cruda. b) Limpia. c) Deslignificada	54

Figura 15. Nanocelulosa oxidada por Tempo (TOCN) a) Suspensión b) Liofilizada (aerogel). 56

Figura 16. Reacción de oxidación con TEMPO. Adaptado de Kaila *et al.* (Kalia et al., 2014)... 57

Figura 17. Hidrogeles obtenidos a 60 °C durante 28 h. Relación molar COOH:AgNO₃. a) 1:1; b) 1:2 y c) 1:3..... 58

Figura 18. Hidrogeles obtenidos a temperatura ambiente durante 8 días. Relación molar COOH: AgNO₃. a) 1:1; b) 1:2 y c) 1:3..... 59

Figura 19. Reticulación con iones metálicos. Adaptado de Dong *et al.* (Dong, Snyder, Williams, et al., 2013)..... 59

Figura 20. Prueba de Fehling para TOCN a) Liofilizado b) Suspensión. 60

Figura 21. Equilibrio entre la forma cerrada y abierta del extremo hemiacetal en la celulosa. 60

Figura 22. Espectro FT-IR estopa limpia, deslignificada y TOCN..... 62

Figura 23. Comparación de espectros FT-IR de TOCN e hidrogeles por diferentes metodologías. 63

Figura 24. Enlace bidentado puente 64

Figura 25. Difractograma de rayos X de la estopa limpia, estopa deslignificada y suspensión de TOCN..... 65

Figura 26. Difractogramas de los bionanocompositos. 66

Figura 27. Micrográficas SEM. a) Estopa limpia b) Estopa deslignificada c) TOCN d) TOCN liofilizada. 69

Figura 28. Micrografía SEM y distribución de tamaño del hidrogel liofilizado (aerogel) sintetizado por la metodología I en la relación molar 1:1 de COOH:AgNO₃. 70

Figura 29. Micrografías SEM de los hidrogeles liofilizados (aerogeles) sintetizados a diferentes relaciones molares de COOH:AgNO₃. Metodología I: a) 1:2 y b) 1:3 Metodología II: c) 1:1 d) 1:2 e) 1:3 71

Figura 30. Formación y funcionalización de hidrogeles con nanopartículas de plata. Adaptado de Thoniyot *et al.*, (Thoniyot et al., 2015)..... 72

Figura 31. Espectros de absorción de la suspensión de TOCN y de los hidrogeles modificados con AgNPs. a) Metodología I b) Metodología II..... 73

Figura 32. a) Curvas termogravimétricas b) Curvas termogravimétricas derivadas..... 79

Figura 33. a) Curvas termogravimétricas b) Curvas termogravimétricas derivadas..... 80

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Taxonomía del fique</i>	27
Tabla 2. <i>Composición física de la hoja de fique</i>	27
Tabla 3. <i>Composición química de las fibras, estopa y bagazo.</i>	28
Tabla 4. <i>Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de plata sobre la suspensión de TOCN.</i>	48
Tabla 5. <i>Frecuencias IR (cm⁻¹) para la suspensión de TOCN y los bionanocompositos.</i>	64
Tabla 6. <i>Índices de cristalinidad de las muestras</i>	67
Tabla 7. <i>Composición elemental de la suspensión de TOCN.</i>	69
Tabla 8. <i>Distribución del tamaño de número de partícula</i>	74
Tabla 9. <i>Grado de oxidación (DO) y contenido de carboxilato (σ) para cada tipo de muestra.</i> .	75
Tabla 10. <i>Potencial Zeta</i>	77

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Comparación de espectros FT-IR. TOCN y relaciones molares COOH:AgNO ₃ a) Metodología I b) Metodología II.	97
Apéndice B. Difractogramas de los hidrogeles a las diferentes relaciones molares COOH:AgNO ₃ . 1) Metodología I 2) Metodología II.	98
Apéndice C. Composiciones elementales y espectros EDS de los hidrogeles sintetizados a diferentes relaciones molares de COOH:AgNO ₃ . a) 1:1 b) 1:2 c) 1:3.....	99
Apéndice D. Datos termogravimétricos. Pérdidas de peso para la estopa limpia, deslignificada y TOCN.....	101
Apéndice E. Datos termogravimétricos. Pérdidas de peso para los hidrogeles.	102
Apéndice F. Curvas termogravimétricas con sus respectivas derivadas. a) Metodología I. b) Metodología II.	103

Abreviaturas, acrónimos, símbolos

λ Longitud de onda

σ Densidad de carga

A

Ag-NFC Nanopartículas de plata en suspensiones de nanofibras

AgNPs Nanopartículas de plata

ATR Reflexión total atenuada

C

CEIAM Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales

D

DO Grado de oxidación

DLS Dispersión dinámica de luz

DRX Difracción de rayos X

E

EDS Espectroscopia de energía dispersiva

F

FT-IR Infrarrojo con transformada de Fourier

G

GIFTEX Grupo de Investigación en Físicoquímica Teórica y Experimental

I

IR Infrarrojo

J

JCPDS Centro internacional de datos de difracción

N

NCHs Nanocompuestos de hidrogles

NFC Nanofibras de celulosa

NPs Nanopartículas

R

RPS Resonancia del plasmón superficial

S

SEM Microscopia electrónica de barrido

T

TEMPO 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo

TGA Análisis termogravimétrico

TOCN Nanofibras de celulosa oxidadas con Tempo

U

UV-Vis Ultravioleta visible

Resumen

Título: Funcionalización de nanocelulosa extraída de estopa de fique mediante su modificación con nanopartículas de plata*

Autora: Laura Alejandra Díaz Serrano**

Palabras clave: Nanofibras, celulosa, hidrogeles, nanopartículas de plata

Descripción:

En esta investigación se produjeron bionanocompositos (hidrogeles) utilizando nanofibras de celulosa (NFC) extraída de residuos agroindustriales, como la estopa de fique, modificados *in situ* con nanopartículas de plata (AgNPs). Las NFC fueron obtenidas por un tratamiento de oxidación con TEMPO, el cual generó grupos COO^-Na^+ en la superficie de las NFC, con una gran capacidad de intercambio con especies metálicas como Ag^+ para la formación de complejos de metal-carboxilato. Los iones plata se redujeron a plata metálica cerivalente por acción del extremo reductor de la celulosa y los grupos OH presentes en esta. La formación del hidrogel se promovió por adición de AgNO_3 a la suspensión de NFC sin agitación, para lo cual se evaluaron dos metodologías, las cuales presentaron resultados semejantes.

El contenido de carboxilato obtenido para las NFC fue de 1.6 mmol/g de celulosa. Los análisis FT-IR demostraron la formación de complejos de metal-carboxilato en la forma de puente bidentado. Adicionalmente, los espectros UV-Vis de los hidrogeles con AgNPs mostraron absorciones alrededor de los 410 nm, característica de la resonancia del plasmón superficial (RPS) de las AgNPs. Mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, se observó la presencia de AgNPs esféricas sobre la superficie de los hidrogeles en un rango de tamaño entre 5 y 80 nm. Los difractogramas obtenidos confirmaron los planos cristalinos característicos de las AgNPs.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora: PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañez, Co-director: Sergio Andrés Ovalle Serrano

Abstract

Title: Functionalization of nanocellulose extracted from fique tow through modification with silver nanoparticles *

Author: Laura Alejandra Díaz Serrano **

Keywords: Nanofibers, cellulose, hydrogels, silver nanoparticles.

Description:

In this research, bionanocomposites (hydrogels) were produced by modifying cellulose nanofibers (CNF) extracted from an agroindustrial residue (Fique tow) with silver nanoparticles (AgNPs). NFC were extracted by a TEMPO-mediated oxidation reaction, which generated COO^-Na^+ groups on the surface of CNF, with a high exchange capability with metal species such as Ag^+ for the formation of metal-carboxylate complexes. The silver ions were reduced to zero-valent metallic silver by the reducing end and the OH groups in cellulose. The hydrogel formation was promoted by the addition of a AgNO_3 solution to a NFC suspension without agitation through two different methodologies, which produced similar results.

The carboxylate content obtained for the CNF was 1.6 mmol/g cellulose. The FT-IR analyzes demonstrated the formation of metal-carboxylate complexes in a bidentate bridge form. Additionally, the UV-Vis spectra of the hydrogels with AgNPs showed absorptions around 410 nm, characteristic of the surface plasmon resonance (RPS) of the AgNPs. By means of SEM (scanning electron microscopy), the presence of spherical AgNPs was observed on the surface of the hydrogels in a size range of 5-80 nm. The obtained diffraction patterns confirmed the crystalline planes typical of AgNPs.

* Degree Project

** Science Faculty, Chemistry School, Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañez, Co-director: Sergio Andrés Ovalle Serrano

Introducción

Las fibras de fique han sido usadas en Colombia desde la época precolombina para la producción de empaques, refuerzos en materiales para construcción, artesanías, cuerdas, cordeles, textiles, entre otros (Peinado et al., 2006). Sin embargo, las fibras naturales se han venido reemplazando hoy en día por fibras sintéticas que tienen más versatilidad, durabilidad, resistencia, bajos costos, comodidad y elasticidad (Pickering, Efendy, & Le, 2016). No obstante, al final de su vida útil las fibras sintéticas se convierten en basura plástica -la más abundante del planeta (Browne, 2015)- lo que provoca no sólo graves daños a nivel ambiental y a la salud humana, sino que también afecta los sectores agrícolas como los dedicados a la producción de fibras naturales en Colombia.

En el área rural de Santander, Colombia, sobresale el uso del fique como fibra natural por excelencia debido al amplio rango de productos que genera (Castellanos, Torres, & Rojas, 2009). Sin embargo, esta planta no está siendo totalmente aprovechada, pues sólo se usa el 5% que constituye la fibra proveniente de su hoja, mientras que el 95% restante, conformado por los subproductos como el jugo, el bagazo y la estopa, es considerado desecho. Debido a su ineficiente aprovechamiento, estos subproductos terminan convirtiéndose en contaminantes cuando se arrojan a las fuentes de agua superficial durante el lavado de las fibras (Peinado et al., 2006), pues la cantidad de saponinas presentes en el jugo causan la desoxigenación del agua que perjudica tanto a organismos acuáticos como a seres humanos; y cuando se desechan directamente sobre los cultivos, pueden causar degradación de la vegetación y proliferación de vectores (Duque, 2011).

Como alternativas de solución a estos problemas, y con el ánimo de utilizar la biomasa residual de la producción de Fique, en el Grupo de Investigación en Fisicoquímica Teórica y Experimental, GIFTEX y en el Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales, CEIAM, de la Universidad Industrial de Santander, se han desarrollado diversos proyectos de aprovechamiento de celulosa proveniente de fibras naturales como las fibras de fique o de subproductos generados en el desfibrado de la planta de fique como el jugo, bagazo o la estopa. El contenido de celulosa en la estopa de fique (52.3%) es comparable con el de las fibras de fique (52.9%) e incluso es mayor a otras fuentes como la madera (46.4%), paja de trigo (39.85), bambú (41.8%), entre otros (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, & Combariza, 2018), en este proyecto de investigación se enfatizó el uso de este subproducto para aislamiento de nanocelulosa como punto de partida para la elaboración de nuevos materiales híbridos.

Los bionanocompositos o materiales biológicos híbridos resultan de la combinación de una matriz polimérica natural (proteínas, celulosa, ácidos nucleicos) y sólidos orgánicos o inorgánicos nanoestructurados. La combinación de estos materiales resulta no sólo en un material funcional, ambiental y tecnológicamente atractivo por sus características de alta resistencia mecánica, biodegradabilidad, sostenibilidad y renovabilidad; sino también un material con propiedades superiores a las de sus constituyentes individuales, debido al efecto sinérgico de interacciones a escala molecular entre sus partes (González del Campo, 2017).

En este contexto, se propuso el desarrollo y caracterización de un hidrogel (bionanocomposito) formado por la gelificación de nanofibras de celulosa (NFC de estopa de fique) activada por la adición de metales de transición (Dong, Snyder, Tran, & Leadore, 2013). En nuestro caso particular, estos últimos corresponden a cationes de plata provenientes del nitrato de plata, la interacción de la NFC con los iones Ag^+ resulta en la formación de AgNPs (nanopartículas de

plata) sobre las NFC sin la necesidad de adicionar agentes reductores ni estabilizantes. Los hidrogeles resultantes tienen posibles aplicaciones antibacterianas y antifúngicas.

Según lo expuesto anteriormente, este proyecto resulta valioso tanto para el sector agrícola colombiano como para el sector ambiental y científico, ya que se explora el uso de nanofibras de celulosa aisladas a partir de los residuos lignocelulósicos del desfibrado de la planta de fique para la generación de nuevos bionanocompositos funcionales. También se destaca que la ruta desarrollada para la obtención del hidrogel es eficiente en tiempo y rendimiento, pues la formación del material híbrido con su respectiva funcionalización ocurre en un mismo recipiente, es decir, es una reacción “*one pot*”.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Extraer y caracterizar nanofibras de celulosa a partir de estopa de fique, y sintetizar nanopartículas de plata sobre su superficie para crear un bionanocomposito funcional.

1.2 Objetivos Específicos

- Producir nanofibras de celulosa (NFC) mediante un tratamiento químico de oxidación (TEMPO), a partir de estopa de fique deslignificada.
- Obtener un bionanocomposito funcional mediante la síntesis *in situ* de nanopartículas de plata sobre la superficie de las NFC.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de las NFC y los hidrogeles híbridos.

2. Marco Teórico

2.1 Fibras naturales y fique

Desde el punto de vista de la ciencia de materiales las fibras se dividen en dos grandes grupos: las naturales y las manufacturadas (sintéticas y artificiales). Las fibras están conformadas por filamentos plegables, cuyo diámetro es pequeño en relación con su longitud y dentro de sus características más sobresalientes se destaca su finura, flexibilidad y longitud (Hollen, Saddler, & Langford, 2002). Las fibras naturales simplemente son proporcionadas por la naturaleza, y pueden ser de origen mineral, animal o vegetal. En las plantas las fibras celulósicas son las unidades fundamentales para la formación de estructuras de transporte de nutrientes y soporte mecánico; desde los haces vasculares y las paredes rígidas de las células vegetales, hasta las estructuras macroscópicas (troncos) que soportan el peso de un árbol. Las fibras vegetales se caracterizan por su biodegradabilidad (Ticoalu, Aravinthan, & Cardona, 2010) y se conocen como materiales lignocelulósicos, es decir compuestos de celulosa que se mantienen juntas por una matriz de lignina y hemicelulosa, cuya función es actuar de barrera natural ante la degradación microbiana y servir como soporte mecánico (Silva, Haraguchi, Muniz, & Rubira, 2009). Generalmente las fibras naturales pueden extraerse del tallo, las hojas, las semillas, frutos o raíces de las plantas, de tal manera que estructuralmente hacen parte de los tejidos orgánicos que constituyen estos organismos vivos (Pereira et al., 2015).

La organización más común de las fibras vegetales tienen un canal central llamado lumen, responsable del transporte de nutrientes y agua, y una pared celular que se compone de una lámina central, una pared primaria que presenta una matriz de pectina, lignina, hemicelulosa y proteína sobre la cual se depositan las fibrillas de celulosa, y una pared secundaria que se constituye principalmente de microfibrillas de celulosa, la cual presenta 3 capas (S1, S2 y S3) como se muestra en la Figura 1, siendo la capa intermedia (S2) la determinante de las propiedades mecánicas de la fibra (Pereira et al., 2015).

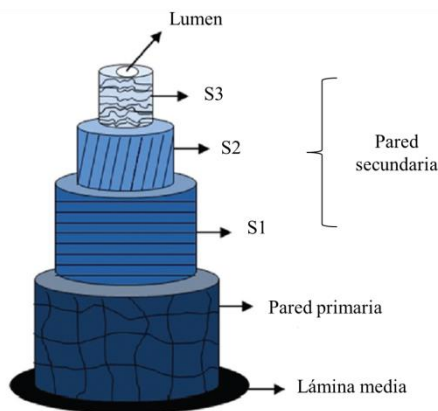


Figura 1. Estructura de las fibras vegetales. Adaptado de Pereira et al. (Pereira et al., 2015).

Dentro de las fibras vegetales se encuentran dos grandes grupos: las fibras suaves y las fibras duras. Las fibras suaves, o liberianas, atraviesan la corteza interior de los tallos o del tronco principal de plantas exógenas o dicotiledóneas, como por ejemplo el ramio, cadillo, yute o lino, siendo en general flexibles y elásticas (Robles, 2002). Por otra parte, las fibras duras o foliares se extienden a lo largo de los tejidos carnosos de las hojas largas de plantas endógenas o monocotiledóneas, como por ejemplo el sisal, abacá, yuca, henequén y fique; estas fibras se caracterizadas por presentar una textura rígida y dura (Robles, 2002).

Las fibras de fique son extraídas de la planta de fique, originaria de América tropical, sobre todo de la región andina de Colombia, Venezuela y Ecuador (Peinado et al., 2006). Esta planta es densamente poblada de hojas largas, color verde, de altura variable entre 2 y 7 m, tallo erguido como se muestra en la Figura 2 y morfológicamente presenta raíz, tallo, hojas, yemas, flor, frutos y semillas (Perez Mejia, 1974). El Fique pertenece al género *Furcraea*, que se caracteriza por formar rosetas de hojas grandes, carnosas y jugosas con unas puntas cariáceas. Las flores que presentan son numerosas, tienen forma de péndulos y son de color blanco (Perez Mejia, 1974). La familia a la cual pertenece se denomina *Agavaceae* y se destaca por presentar las hojas agrupadas en o cerca al tallo (Perez Mejia, 1974). La clasificación taxonómica del fique se muestra en la Tabla 1 y la composición física de la hoja de fique se muestra en la Tabla 2.



Figura 2. Planta de fique.

Tabla 1.

Taxonomía del fique

Reino	Vegetal
Phylum	Tracheophyta
División	Spermatophyta
Clase	Angiospermae
Subclase	Monocotyledonae
Orden	Liliflorae
Familia	Agavaceae
Género	Furcraea
Especies	Macrophylla Baker, cabuya. Trel, andina, etc.
Nombre común	Fique, cabuya, penca, fique perulero, maguey, cabui, cabuya blanca, chuchao, cocuiza.

Nota: Adaptado de Pérez Mejía y Peinado *et al.* (Peinado et al., 2006; Perez Mejia, 1974).

Tabla 2.

Composición física de la hoja de fique

Componente	Porcentaje en la hoja
Fibra	5
Jugo	70
Estopa	8
Bagazo	17

Nota: Adaptado de Peinado et al. (Peinado et al., 2006)

En el proceso de beneficio del fique se cosechan las hojas maduras de las plantas de fique, que luego se desfibran mecánicamente (decorticación), se sumergen en agua para eliminar los residuos de jugo, bagazo y estopa adheridos a la fibra, y finalmente se secan al sol. Del peso total de la hoja de fique sólo el 5% corresponde a la fibra extraída y el 95% a residuos generados en el desfibrado

(Peinado et al., 2006). Estos residuos (jugo, estopa y bagazo) se consideran una potencial amenaza para el medio ambiente, puesto que son arrojados a las fuentes hídricas o desechados directamente en los cultivos (Granados Castellanos, 2009; Zapata, 2009).

El jugo de fique, suspensión verde-ocre, corrosiva, de olor fuerte, con un pH que varía entre 4 y 5, constituye el 70% de los subproductos del desfibrado y está compuesto de 6% de celulosa, 1% de minerales, 8% de materia orgánica y 85% de humedad (Peinado et al., 2006). Por su parte, el bagazo se caracteriza por presentar una fracción particulada compuesta de celulosa, hemicelulosa, proteínas y lípidos, y una fracción soluble conformada por carbohidratos no estructurados y ácidos grasos volátiles (Castro, Guzman, & Escalante, 2014). Típicamente el bagazo se usa como fertilizante orgánico en los mismos cultivos y constituye un 17% del porcentaje total de la hoja (Peinado et al., 2006). Por último, la estopa (fibras cortas) representa un 8% m/m de la hoja de fique, con altos contenidos de celulosa como se muestra en la Tabla 3 (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). Generalmente se usa en la fabricación de pulpa para papel, papel artesanal, relleno para colchones, felpas, telas entre otros (Peinado et al., 2006).

Tabla 3.

Composición química de las fibras, estopa y bagazo.

Composición [% m/m]			
Muestra	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Fibras	52.9 ± 2.1	23.8 ± 6.2	23.3 ± 3.9
Estopa	52.3 ± 3.0	23.8 ± 6.2	23.9 ± 7.6
Bagazo	30.5 ± 1.1	29.7 ± 1.3	9.6 ± 2.4

Nota: Adaptado de Ovalle-Serrano et al. (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018).

2.2 Materiales lignocelulósicos

Independientemente de si son fibras suaves o duras, los principales componentes de las fibras vegetales son celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa, un heteropolisacárido amorfo, se encuentra unido a las fibras de celulosa formando una red celulosa–matriz, que ayuda a mantener la rigidez de la pared celular. La hemicelulosa está compuesta principalmente de azúcares como xilosa, glucosa y manosa, los cuales forman estructuras aleatorias altamente ramificadas (Estrada, 2010; Morán, Alvarez, Cyras, & Vázquez, 2008). Por otro lado, la lignina es el segundo biopolímero más abundante en la tierra, construido a base de unidades de fenilpropanoides en forma de una macromolécula tridimensional altamente ramificada, amorfa e hidrofóbica (Silva et al., 2009). La lignina también es responsable de la rigidez y resistencia mecánica de la pared celular de las plantas (Marvin Chávez-Sifontes y Marcelo E. Domine, 2013).

Por su parte, la celulosa es el biopolímero principal de las fibras vegetales y el material orgánico renovable más abundante en la tierra, distribuido especialmente en plantas superiores, en diversidad de animales marinos y en menor grado en hongos, algas, bacterias, invertebrados e incluso amebas (Habibi, Lucia, & Rojas, 2010). Este material se caracteriza por su resistencia mecánica, versatilidad, biodegradabilidad y sostenibilidad (Lahiji et al., 2010; Zhai, Kim, Lee, & Kim, 2017)

La celulosa se destaca por ser un homopolímero formado por la repetición de unidades monómeras idénticas de glucosa mediante enlaces β -1,4 glucosídicos; cada unidad de glucosa se encuentra rotada 180° con respecto a sus vecinos. Los dímeros de celobiosa (Figura 3) tienen seis grupos hidroxilo que pueden establecer interacciones intra e intermoleculares, mediante enlaces de hidrógeno, para formar enrejados complejos (en algunos casos cristalinos) que imposibilitan la

solubilidad en agua y en la mayoría de disolventes orgánicos (Silva et al., 2009). En uno de los extremos de las cadenas de celulosa se observa una unidad de D-glucopiranososa en la que el átomo de carbono anomérico está formando un enlace glicosídico y tiene un alcohol secundario libre en el C4, conocido con el nombre de acetal o extremo no reductor (Figura 3). El otro extremo, denominado hemiacetal, o extremo reductor, tiene una unidad de D-glucopiranososa en la que el átomo del carbono anomérico está libre, por lo que este extremo se encuentra en un equilibrio con su forma aldehído, confiriéndole a la celulosa cierta polaridad (Caipo, 2012). Cabe resaltar que tanto los grupos aldehídos presentes en los extremos reductores de la celulosa como los grupos hidroxilo, hacen de la celulosa un buen agente reductor (Emam et al., 2013; Emam, Mowafi, Mashaly, & Rehan, 2014).

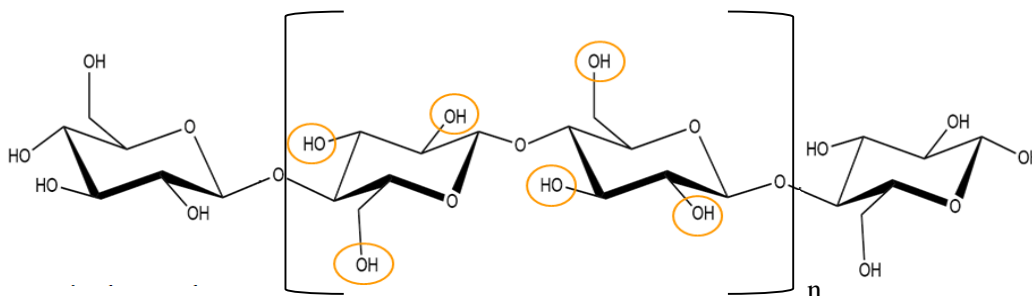


Figura 3. Estructura de celulosa. Adaptado de Habibi et al. (Habibi et al., 2010).

Debido a las interacciones de los anillos de glucopiranososa y los posibles cambios conformacionales de los grupos hidroximetil, las cadenas de celulosa pueden presentar varias formas cristalinas, conocidas como celulosa tipo I, II, III o IV. La celulosa producida por plantas generalmente es la celulosa tipo I o celulosa nativa de enlaces β, la cual se forma principalmente por una celda monoclinica que contiene dos cadenas de celulosa (Caipo, 2012).

2.3 Nanomateriales y Nanopartículas

La celulosa puede usarse como fuente para la obtención de nanomateriales como las nanofibras de celulosa (NFC), cuyos diámetros varían entre 1-100 nm con formas de tubos, varillas, cintas, anillos o cables. Por lo general, las NFC exhiben propiedades versátiles y aplicaciones amplias debido a la facilidad de crear redes porosas con áreas superficiales altas (Ramakrishna, Fujihara, Teo, Yong, & Ramaseshan, 2006) y se caracterizan por su excelente resistencia mecánica, estabilidad dimensional, estabilidad térmica y buenas propiedades ópticas, además de su renovabilidad y su capacidad para formar fuertes redes mediante puentes de hidrógeno (Caipo, 2012; Zhai et al., 2017). Cuando las NFC se extraen de fibras vegetales, es necesario realizar un tratamiento previo de deslignificación al material crudo que permita eliminar compuestos no celulósicos como la lignina y la hemicelulosa; de esta forma la celulosa es accesible para posterior extracción de nanocelulosa (Costa, Júnior, José Edvan Marques, & Rocha, 2013).

Existen diversos pretratamientos que permiten la deslignificación, entre los que se encuentran los mecánicos y térmicos (explosión con vapor y agua caliente), los que emplean líquidos iónicos, los biológicos (hongos y bacterias deslignificadoras) y químicos (ácidos, bases, de oxidación y combinaciones de estos) (Rojas, 2011). Entre estos últimos existe un método que involucra el uso de peróxido de hidrógeno en medio alcalino, el cual resulta ser una alternativa interesante en comparación con otros métodos que usan, por ejemplo, especies cloradas y generan compuestos altamente tóxicos, ya que durante el tratamiento no se generan subproductos tóxicos, además de ser eficiente y de bajo costo (Sun, Fang, & Tomkinson, 2000). Durante este proceso la lignina y la hemicelulosa se solubilizan y eliminan de la capa exterior de las fibras, permitiendo acceso directo

a la celulosa (Forero, 1993). La Figura 4 ilustra los cambios morfológicos del material lignocelulósico cuando se somete a un proceso de deslignificación.

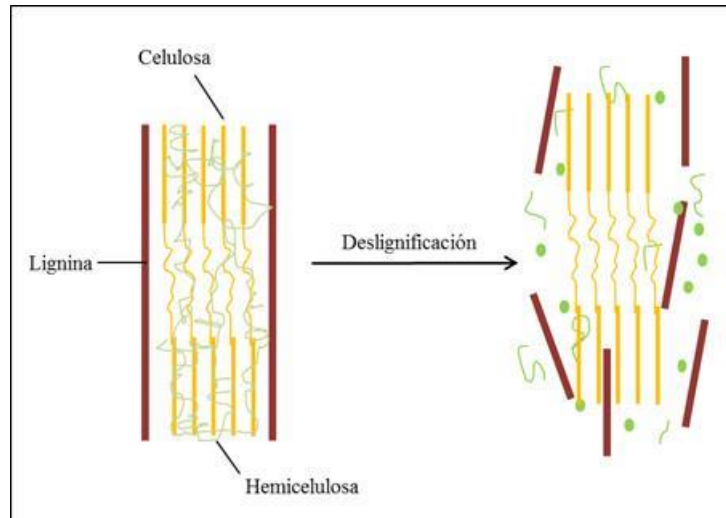


Figura 4. Cambios morfológicos del material lignocelulósico antes y después de la deslignificación. Adaptado de Forero *et al.* (Forero, 1993).

Una vez deslignificadas, las fibras vegetales pueden utilizarse para la extracción de las NFC. Uno de los tratamientos químicos más empleados para el aislamiento de NFC es la oxidación mediada por el radical 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxilo (TEMPO) combinado con un tratamiento de desintegración mecánica. El radical TEMPO se encarga de oxidar el alcohol primario del C6 de la celulosa hasta ácido carboxílico. En el proceso se emplea hipoclorito de sodio como agente oxidante primario y bromuro de sodio como catalizador adicional a pH básico (10.5); la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. La oxidación TEMPO ocurre sólo en la superficie de la celulosa, generalmente sin afectar significativamente su cristalinidad, el nivel de oxidación está determinado principalmente por la cantidad de hipoclorito de sodio adicionado (Caipo, 2012; Isogai, Saito, & Fukuzumi, 2011; Kalia, Boufi, Celli, & Kango, 2014; Saito &

Isogai, 2004; Saito, Kimura, Nishiyama, & Isogai, 2007; Saito, Nishiyama, Putaux, Vignon, & Isogai, 2006). La reacción TEMPO puede asistirse con ultrasonido, para obtener rendimientos de oxidación hasta del 100% de la superficie de la celulosa (Mishra, Manent, Chabot, & Daneault, 2012). La radiación ultrasónica está compuesta de ondas sonoras (mecánicas) que se transmiten en el líquido y generan ciclos alternos de alta presión (compresión) y baja presión (expansión) que viajan a través de un medio con velocidades dependientes de la frecuencia. Los ciclos de compresión ejercen presiones positivas, atrayendo y juntando las moléculas del medio; mientras que los ciclos de expansión, ejercen presiones negativas, separando las moléculas. En las regiones de expansión cuando la amplitud de la presión es mayor a la resistencia de tracción del líquido, se crean cavidades llenas de vapor denominadas burbujas de cavitación, las cuales ya no pueden absorber más energía y colapsan durante un ciclo de alta presión. Este fenómeno de formación (nucleación) de burbujas, crecimiento (expansión) e implosión se llama cavitación (Rubio, 2016). Las altas energías generadas en el proceso permiten romper los enlaces interfibrilares entre las moléculas de celulosa, desintegrando finalmente las fibras en NFC (Rohaizu & Wanrosli, 2017).

Luego del tratamiento de oxidación mediado por TEMPO y la desintegración mecánica con ultrasonido, se producen NFC con altos contenidos de grupos carboxilato (COO^-Na^+) en la superficie. Los grupos COO^- pueden coordinar centros metálicos (e.g. metales de transición) como ligandos monodentados, bidentados o quelatos (Balboa, 2007), para formar complejos metal-carboxilato que pueden inducir la formación de soluciones, películas, aerogeles e hidrogeles según la metodología sintética empleada (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013; Dong, Snyder, Williams, & Andzelm, 2013).

Los hidrogeles son redes tridimensionales poliméricas caracterizadas por su gran capacidad de absorción de agua o fluidos biológicos. Su naturaleza hidrófila se debe a la presencia de grupos

hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), amida (-CONH₂) o sulfónico (-SO₃H) en la superficie de cadenas poliméricas. Estos materiales están constituidos por homopolímeros o copolímeros que se entrelazan por interacciones químicas (enlaces covalentes), físicas o reversibles (interacciones hidrófobas, condensación de cargas, enlaces de hidrógeno, estereo-acomplejamientos o química supramolecular); los hidrogeles pueden ser naturales o sintéticos (Caló & Khutoryanskiy, 2015; Lencina, 2013; Soto & Oliva, 2012). Los hidrogeles basados en NFC se caracterizan por su alta porosidad, área superficial, biocompatibilidad, biodegradabilidad y durabilidad, lo que les confiere un gran potencial de aplicación en diversas ramas como agricultura, catálisis, electrónica, biodetección, remediación ambiental y biomedicina; en esta última área están siendo usados para ingeniería de tejidos, lentes de contacto, sistemas de administración de fármacos, apósitos para heridas y productos de higiene, entre otros (Caló & Khutoryanskiy, 2015; Soto & Oliva, 2012; Thoniyot, Tan, Karim, Young, & Loh, 2015; Zander, Dong, Steele, & Grant, 2014).

Técnicamente el término nanomateriales hace referencia a materiales que presentan una escala específica de 10^{-9} m en por lo menos una de sus dimensiones; los nanomateriales tienen propiedades físicoquímicas diferentes a las del material a escala macro (Linkov et al., 2011). Existen dos tipos de metodologías para la creación de nanomateriales como se muestra en la Figura 5: síntesis “de abajo arriba” -o técnicas ascendentes “*bottom-up*” - que consisten en el ensamblaje de átomos y moléculas individuales para generar nanoestructuras de mayor tamaño; y síntesis “de arriba abajo” - o técnicas descendentes “*top-down*” - que consisten en descomponer grandes piezas de material para generar nanoestructuras (De Lamo Santamaría, 2015) mediante tratamientos mecánicos (procesos de molienda, homogenización, cryocrushing y electrospinning), biológicos (hidrólisis enzimática), químicos (oxidación mediada por TEMPO, hidrólisis ácida, carboximetilación y acetilación) (Jaimes, 2015).

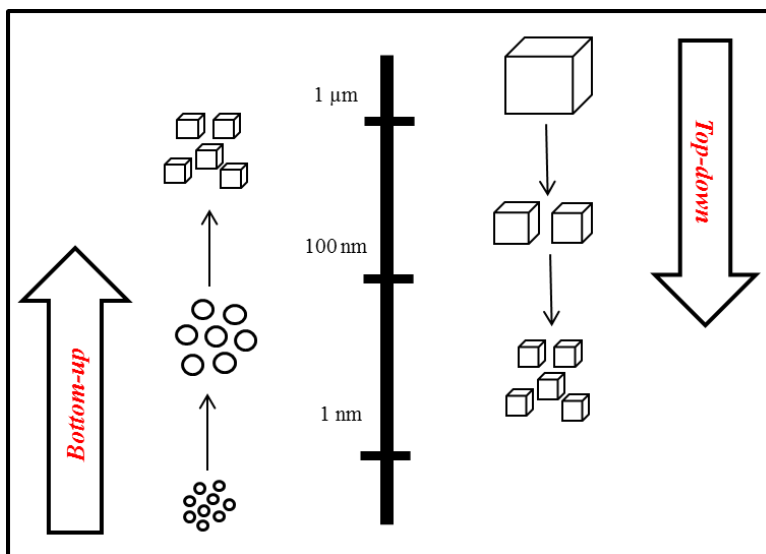


Figura 5. Técnicas de síntesis de nanomateriales. Adaptado de De Lamo Santamaría *et al.* (De Lamo Santamaría, 2015).

Las nanopartículas son uno de los bloques de construcción de la nanotecnología, que se caracterizan por presentar dimensiones debajo de los 100 nm, es decir, tamaños que exhiben una relación superficie/volumen muy elevada y por consiguiente presentan una mayor proporción de átomos en la superficie comparados con los que se encuentran en el interior. Las propiedades de los materiales a escalas macroscópicas son fijas para un mismo tipo de material; sin embargo, a escalas nanoscópicas, sus propiedades varían con su tamaño y su forma, afectando significativamente su comportamiento físico, óptico, químico y mecánico (Cornejo, 2015).

Las nanopartículas metálicas son investigadas con gran interés, siendo los metales nobles (oro, plata, platino, paladio) los más estudiados debido a su resistencia a la corrosión y oxidación cuando se exponen a ambientes reactivos; estos materiales además exhiben excelentes propiedades biológicas, químicas y físicas (Díaz, 2012). La plata, por ejemplo, es el metal más maleable y dúctil encontrado en la corteza terrestre. Cuenta con la característica de ser el metal con mayor reflexión óptica, de ahí su atractivo brillo y resplandor (Morones, 2010). Este metal precioso se

caracteriza por ser el de más alta conductividad térmica y eléctrica; no se oxida fácilmente pero su superficie se ennegrece por impurezas de sulfuros. En el campo medicinal, la plata se ha usado desde muchos siglos atrás contra una gran variedad de microorganismos como hongos, bacterias y virus, sin provocar efectos adversos en las personas. Es por esto que las nanopartículas de plata (AgNPs) se usan como bactericidas, debido a que su alta relación superficie/volumen les proporciona una elevada actividad química. Estas nanopartículas también se usan en la fabricación de textiles con propiedades antimicrobianas para reducir la proliferación de hongos y bacterias en la ropa, con lo cual se eliminan olores desagradables; así mismo, se emplean en la fabricación de electrodomésticos para hospitales y centros de salud (Takeuchi, 2004).

Generalmente las nanopartículas se sintetizan por técnicas “*bottom-up*”, mediante métodos físicos, biológicos o químicos, debido a su facilidad, rapidez y calidad en las nanoestructuras. En el caso de los métodos químicos pueden emplearse técnicas electroquímicas, fotoquímicas o de reducción química, siendo este último el más empleado en el caso de AgNPs, ya que se obtienen dispersiones coloidales estables con formas y tamaños controlados (C. Flores, 2014). En este tipo de síntesis generalmente se usa una sal precursora del metal (Mulfinger et al., 2007), un agente reductor en fase acuosa u orgánica y un agente estabilizante que logre el control del tamaño y la aglomeración de estas (Evanoff & Chumanov, 2005).

2.4 Bionanocompositos

Para la obtención de materiales avanzados y la generación de nuevas aplicaciones, se han venido estudiando materiales híbridos como los bionanocompositos, producidos por la combinación entre polímeros naturales y materiales orgánicos e inorgánicos nanoestructurados. Dentro de las ventajas

que presentan los bionanocompositos se destaca su biodegradabilidad, biocompatibilidad, sostenibilidad y renovabilidad (González del Campo, 2017), además de funcionalidad en aplicaciones en diferentes campos como catálisis, nanomedicina, remediación ambiental y electrónica entre otros (Thoniyot et al., 2015). En la Figura 6 se observa un esquema general que describe la formación de un bionanocomposito.

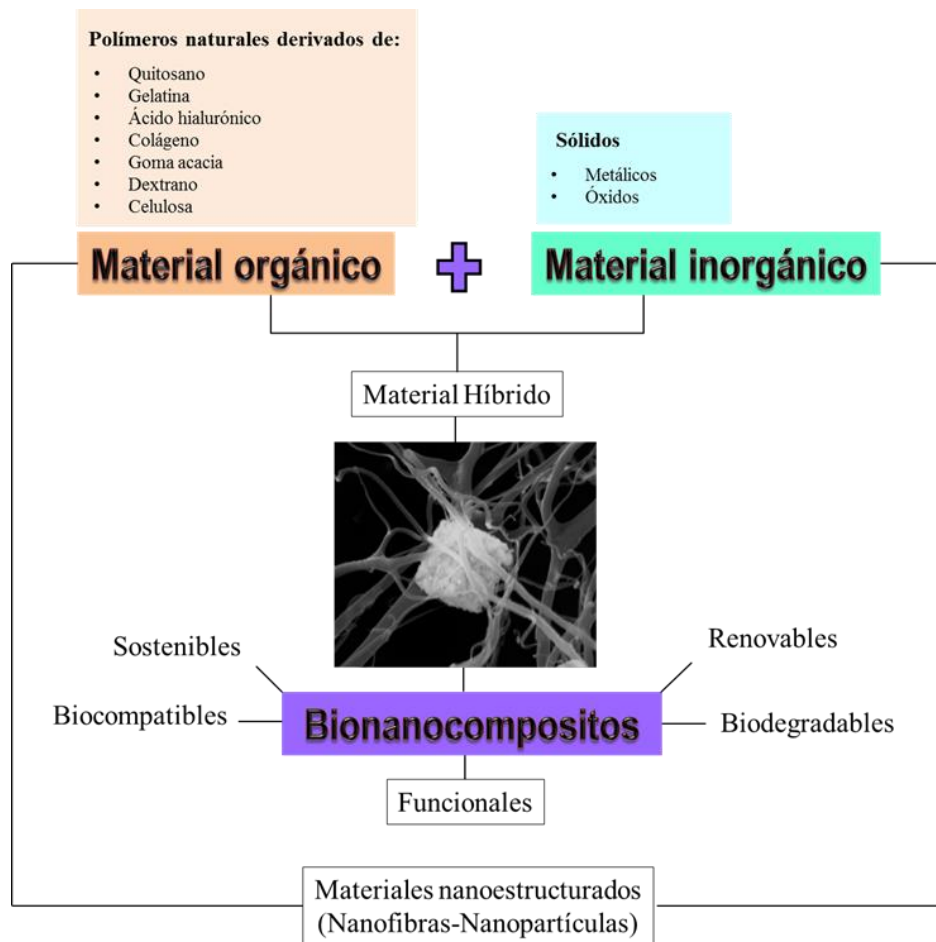


Figura 6. Formación de un bionanocomposito. Adaptado de Biondi *et al.* (Biondi, Borzacchiello, Mayol, & Ambrosio, 2015)

Tomando como base los tipos de interacciones físicas y/o químicas que definen las interfaces en los materiales híbridos (compuestos), se pueden clasificar en dos grandes grupos: clase I y clase

II. En los materiales híbridos clase I la conexión entre las diferentes unidades estructurales se realiza a través de uniones débiles como enlaces de Van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas. En los materiales clase II se producen interacciones fuertes de más alta energía como enlaces covalentes (M. García, 2012).

Dentro de los posibles materiales híbridos orgánico-inorgánico se encuentran los nanocompuestos de hidrogeles (NCHs), que involucran diversos nanomateriales basados en carbono (celulosa, proteínas, carbohidratos complejos) con nanopartículas de cerámica, nanopartículas poliméricas, nanopartículas de metal u óxido de metal. Cuando se usan nanopartículas metálicas, como las AgNPs, se pueden generar NCHs con actividad antimicrobiana, pues las AgNPs interactúan no-específicamente con las membranas bacterianas induciendo a cambios estructurales que terminan en apoptosis celular (Biondi et al., 2015).

Existen cinco enfoques reportados para la obtención de distribuciones uniformes de nanopartículas en hidrogeles según la aplicación deseada, como muestra en la Figura 7. Los enfoques son: 1) Formación de hidrogel en una suspensión de nanopartículas; 2) incrustación física de las nanopartículas en la matriz de hidrogel después de la gelificación; 3) formación de nanopartículas reactivas dentro de un gel preformado; 4) reticulación usando nanopartículas para formar hidrogeles; 5) formación de gel usando nanopartículas, polímeros y moléculas de geladores distintas (Thoniyot et al., 2015). De esta forma, el enfoque 3) resulta interesante debido a que es una ruta simple y efectiva para la obtención en un solo paso de NCHs con NPs generadas *in situ* a partir de los precursores correspondientes. Además, como ventajas de este enfoque se destaca que evita la aglomeración de partículas, manteniendo una buena distribución en la matriz polimérica (Guo et al., 2014).

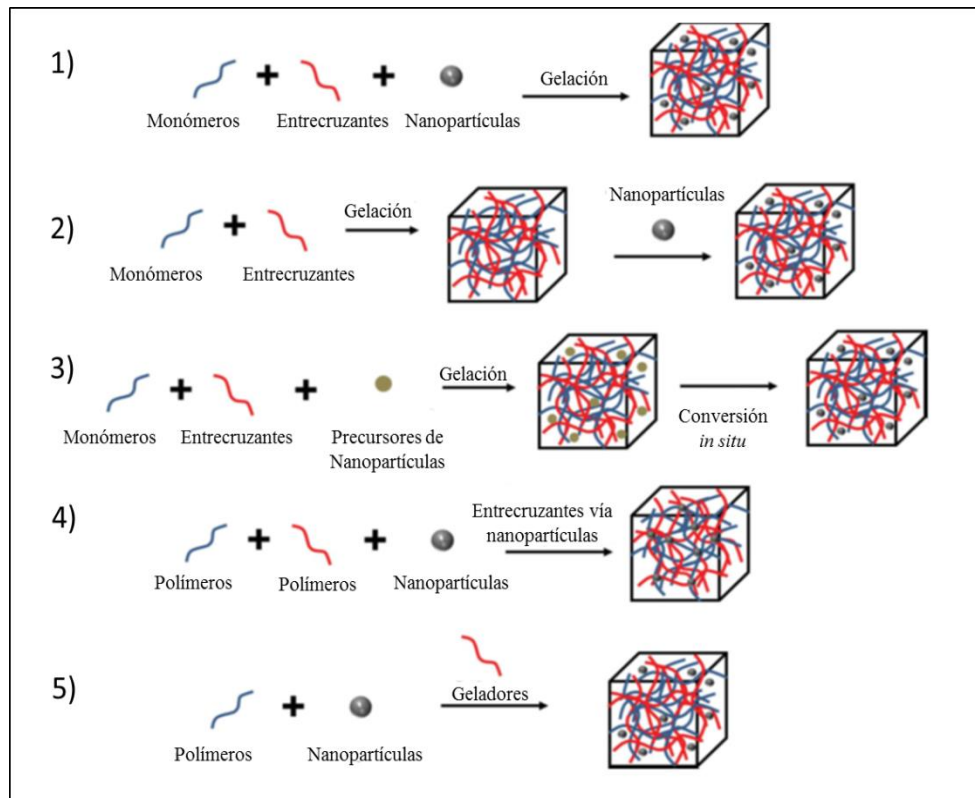


Figura 7. Enfoques para la elaboración de NCHs. Adaptado de Thoniyot *et al.* (Thoniyot et al., 2015).

3. Antecedentes

El desarrollo de nanomateriales de alto rendimiento creados a partir de fibras naturales, se ha venido incrementando debido a sus innumerables ventajas. Por ejemplo, Pickering y colaboradores señalan la baja densidad, alta biodegradabilidad, resistencia específica, rigidez, renovabilidad, bajo costo, procesos de fabricación de bajo riesgo y poca energía como ventajas principales de las fibras naturales; además resaltan que en su biosíntesis se absorbe CO₂ y se libera oxígeno al medio ambiente (Pickering et al., 2016). Varios estudios reportan el uso de fibras naturales en la industria

automotriz (Ticoalu et al., 2010), en el campo de la ingeniería en infraestructura, sector agrícola, industria textil, deportiva, aeroespacial, náutica y electrónica (Praveenkumara J, Sunder Raj N, Chandan H R, Srivathsa Marathe, 2018; Sanjay, Arpitha, Naik, Gopalakrishna, & Yogesha, 2016).

Con el ánimo de reducir la contaminación ambiental, evitar pérdidas económicas y evitar el desaprovechamiento de subproductos generados en la producción de fibras naturales, generalmente se les da a los residuos de estos procesos un valor agregado. Amigó y colaboradores usaron residuos de fibras vegetales como refuerzo de plásticos industriales (Amigó, V., Salvador, M.D., Sahuquillo, O., Llorens, R., Martí, 2008). Otros estudios mostraron que los subproductos y residuos provenientes de diferentes agroindustrias presentaban cantidades significativas de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina para la producción de diversas enzimas. También reportaron que los residuos de piña y tallos de caña de azúcar fueron aprovechados por una cepa *Gluconacetobacter swingsii* para la producción de celulosa como materia prima en la industria química (Saval, 2012).

Existen varios reportes bibliográficos acerca de los tratamientos (mecánicos, químicos o físicos) previos al uso de fibras naturales para la extracción de celulosa (Li, Tabil, & Panigrahi, 2007). Por un lado, se ha demostrado que procesos tales como la autohidrólisis y explosión de vapor requieren un alto gasto de energía (John M. Gould, 1989). Por otro lado, en los blanqueamientos que emplean cloro molecular, se generan compuestos organoclorados altamente tóxicos (Aguilar, 2011; Ouchi, 2008). En consecuencia, Sun y colaboradores propusieron un pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino que fuera más amigable con el medio ambiente (Sun et al., 2000). Evaluando la efectividad de este tratamiento, Costa y colaboradores reportaron un aumento significativo en el contenido de celulosa y la eliminación de compuestos no celulósicos en el bagazo de anacardo (Costa et al., 2013). Li y colaboradores realizaron un pretratamiento alcalino con NaOH a diversas

concentraciones, en el cual se alteraron los enlaces de hidrógeno en la estructura de red para aumentar la rugosidad y la cantidad de la celulosa expuesta en la superficie de las fibras al eliminar ciertas cantidades de cera, aceites, hemicelulosa y lignina que cubrían la superficie externa de la pared celular de las fibras. Cabe resaltar que a altas concentraciones de NaOH resultaron en una deslignificación excesiva de la fibra, lo cual afectó negativamente sus propiedades mecánicas (Li et al., 2007).

Con respecto a la producción de nanofibras de celulosa se han implementado diversos tratamientos para su aislamiento. Dentro de los procesos más eficientes se encuentra el tratamiento químico de oxidación con radical TEMPO y NaBr, además del oxidante primario NaClO, como se ha reportado ampliamente (Isogai et al., 2011; Kalia et al., 2014; Saito & Isogai, 2004; Saito et al., 2007, 2006). El tratamiento se realiza con el objetivo de efectuar una oxidación al alcohol primario de la unidad monómerica de anhidroglucosa hasta generar ácidos carboxílicos que, convertidos a carboxilatos de sodio durante la reacción, constituyen plantillas para realizar diversas funcionalizaciones. Por ejemplo, Shinsuke y colaboradores en 2009 prepararon nanopartículas de plata sobre nanofibras de celulosa bacteriana (BC). Las nanofibras de celulosa se obtuvieron mediante oxidación TEMPO. Dentro de las ventajas de esta oxidación destacaron la no modificación de la cristalinidad ni del tamaño del cristal de las nanofibras de BC durante su obtención. Además, resaltaron que los grupos carboxilato sirven de compuestos huésped para la introducción de iones metálicos por medio de reacciones de intercambio iónico (Ifuku, Tsuji, Morimoto, Saimoto, & Yano, 2009). En el año 2014 Eman y colaboradores produjeron fibras coloreadas de celulosa a base de viscosa con excelentes propiedades antibacterianas al incorporar AgNPs en la matriz de viscosa. Destacaron que la formación de AgNPs se dio por el efecto reductor de la celulosa, la cual también sirvió de agente estabilizante (Emam et al., 2014).

Por otra parte, en el año 2013 Dong y colaboradores describieron la formación de hidrogeles, aerogeles y películas de celulosa nanofibrilada funcionalizadas con nanopartículas de plata. Iniciaron con un proceso de oxidación mediado por TEMPO a la pulpa de madera. Los grupos carboxilato generados se usaron para formar complejos de metal-carboxilato luego de la adición de una sal de plata. En este estudio se reveló por primera vez la gelificación de las nanofibras de celulosa luego de ser activada por iones monovalentes de transición. En cuanto a la formación de nanopartículas de plata, se destacó la capacidad reductora de los grupos hidroxilo presentes en las NFC (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013).

En el GIFTEX y CEIAM de la UIS, se han realizado estudios sobre el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos derivados del fique para la extracción de nanocelulosa y su uso en diversas aplicaciones. En 2012 se demostró que las fibras de fique sirven de matriz efectiva para la síntesis *in situ* de AgNPs y nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) debido al alto contenido celulósico de las fibras y de átomos de oxígeno en la celulosa, que favorecen la formación y estabilización de nanopartículas (NPs) (Ovalle, 2012). También se demostró que las fibras de fique modificadas con NPs presentan propiedades mecánicas mejoradas en términos de resistencia a la tensión, porcentaje de elongación a la fractura y módulo de elasticidad comparadas con las fibras de fique sin modificar (Ovalle, 2012).

Otros estudios de interés realizados en 2015 en estos grupos de investigación están relacionados con la extracción y blanqueamiento de subproductos de fique (estopa y bagazo) para la obtención de nanofibras de celulosa mediante hidrólisis con ácido sulfúrico (C. P. García, 2015). Adicionalmente, en este mismo año se realizó la síntesis de un biocomposito compuesto tanto de microfibrillas de celulosa extraídas de bagazo y estopa de fique como de nanopartículas de óxido de Zinc (ZnO NPs). La extracción de las microfibras se llevó a cabo por una oxidación TEMPO y

la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc se realizó *in situ* (Jaimes, 2015). En el año 2017, se realizó una comparación entre las fibras y los subproductos de fique como la estopa y el bagazo. Se reportaron diferencias significativas entre los tipos y contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina, al comparar las fibras con el bagazo y características similares al comparar las fibras con la estopa. Además, se destacó que el tratamiento alcalino con peróxido de hidrógeno eliminó eficazmente compuestos no celulósicos como la lignina y la hemicelulosa (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). Por su parte en el año 2018, se extrajeron nanofibrillas de celulosa de la estopa de fique a través de una oxidación mediada por TEMPO asistida con ultrasonido, seguido de una desintegración mecánica con sonicación. Se hicieron comparaciones entre la estopa cruda y deslignificada; además se mostró la influencia que presenta el ultrasonido en el proceso de oxidación. (Ovalle-Serrano, Gómez, Blanco-Tirado, & Combariza, 2018).

4. Metodología

Inicialmente se realizó un pre-tratamiento de la estopa de fique para la eliminación de carbonatos y oxalatos de calcio, así como algunos restos del jugo de fique, según lo reportado por Ovalle *et al.*, (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). Posteriormente, se deslignificó y blanqueó la estopa utilizando el método del peróxido de hidrógeno alcalino. Luego, mediante oxidación TEMPO y desintegración mecánica, se realizó la extracción de nanofibras de celulosa. A continuación, se llevó a cabo la síntesis *in situ* de las AgNPs, sobre las nanofibras de celulosa, obteniendo bionanocompositos funcionales en forma de hidrogeles. Finalmente, todos los

productos obtenidos se caracterizaron por técnicas espectroscópicas, microscópicas y calorimétricas. En la Figura 8 se muestra un diagrama de la metodología general.

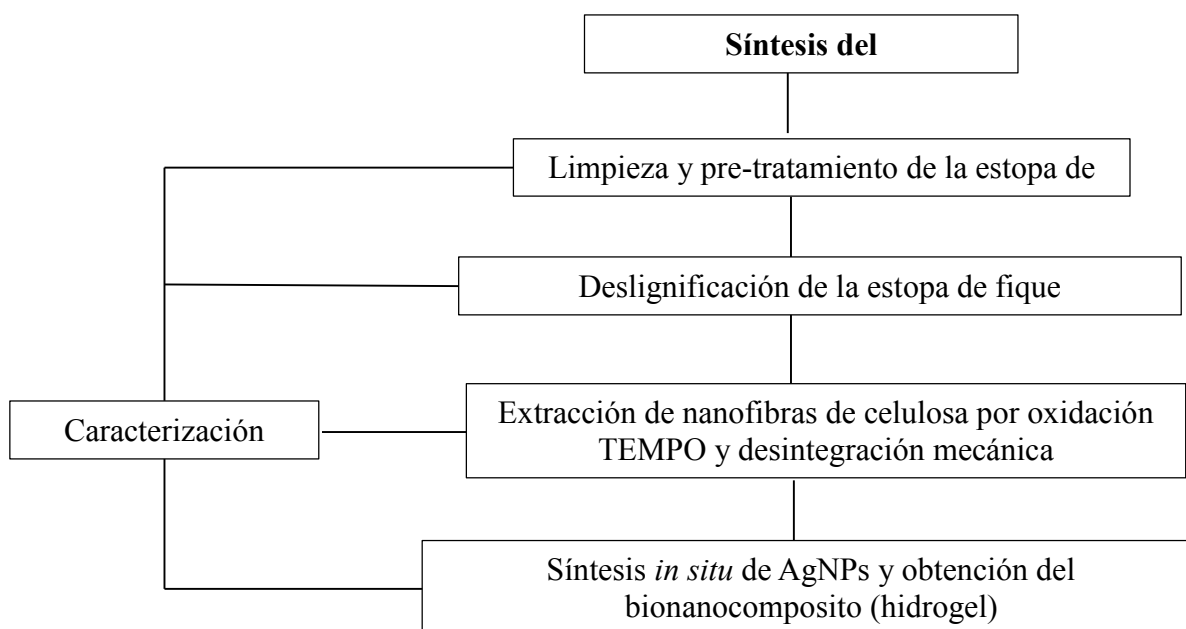


Figura 8. Metodología general del proyecto.

4.1 Materiales y reactivos

La estopa de fique (*Furcraea macrophylla*) fue adquirida en el área rural de San Joaquín, Santander, Colombia. El hipoclorito de sodio (NaClO, 15% Cl) se obtuvo de Carlo Erba Reagents (Milán, Italia). El 2,2,6,6-tetralmetil-piperidin-1-oxilo (TEMPO, 98%) fue obtenido de Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, EE.UU.). El bromuro de sodio (NaBr), hidróxido de sodio (NaOH), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el ácido clorhídrico (HCl, 37%), nitrato de plata (AgNO₃) y etanol fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Alemania). Todos los reactivos químicos se usaron sin purificación adicional. Los experimentos se realizaron con agua desionizada (18 MΩ·cm @ 25 °C).

4.2 Métodos

4.2.1 Limpieza y pretratamiento de la estopa de fique La estopa de fique se separó manualmente del bagazo con un cepillo metálico. Posteriormente, se sometió a un lavado con agua desionizada en un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonics, 40 kHz, 130 W) durante 120 minutos a temperatura ambiente, seguido de un secado a 60 °C durante 24 horas. El procedimiento se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Procedimiento limpieza y pretratamiento de la estopa de fique.

4.2.2 Deslignificación y blanqueamiento de la estopa de fique Obtenida la estopa limpia y seca, se procedió a realizar la metodología adaptada y reportada de Ovalle *et al.* (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018) para su delignificación. Se tomaron 24 g de estopa de fique y se sumergieron en una solución de H₂O₂ al 10% p/p ajustando el pH a 11.5 mediante la adición de una solución de NaOH. La mezcla se colocó en el baño de ultrasonido durante 120 minutos a 70 °C. Luego, se filtró el producto y se colocó nuevamente en el baño de ultrasonido durante 15 minutos con agua desionizada. Finalmente, se sacó del ultrasonido, se lavó con abundante agua desionizada, se secó a 60 °C durante 24 horas y se almacenó para posteriores ensayos y análisis. El procedimiento se resume en la Figura 10.

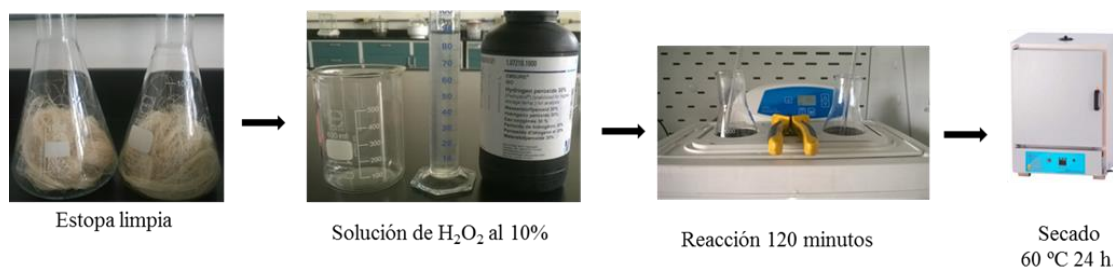


Figura 10. Procedimiento de la deslignificación y blanqueamiento de la estopa de fique

4.2.3 Extracción de nanofibras de celulosa por oxidación TEMPO y desintegración mecánica Las nanofibras de celulosa fueron obtenidas a partir de la estopa de fique deslignificada, mediante una reacción de oxidación con TEMPO y tratamiento mecánico. Inicialmente, se pesaron 5 g de estopa deslignificada y se sumergieron en 300 mL de agua desionizada. A esta mezcla se agregaron 500 mg de NaBr y 80 mg de TEMPO y se inició la reacción adicionando gota a gota una solución de NaClO al 15% correspondiente a 0.2467 mol de NaClO. El pH de la mezcla se ajustó a 10 con una solución 1 M de HCl. Posteriormente, la mezcla de reacción se dispuso en un baño de ultrasonido (Branson Ultrasonics, 40 kHz, 130 W) y el pH de la mezcla se mantuvo a 10.5 con una solución 0.5 M de NaOH. La reacción finalizó aproximadamente en 120 minutos luego de la estabilización del pH y la adición de 26 mL de etanol. La mezcla obtenida se centrifugó a 4700 rpm durante 15 minutos con agua desionizada hasta pH neutro para eliminar reactivos sin reaccionar (sobrenadante). El pellet resultante se llevó a 300 mL con agua desionizada y se sonicó con una sonda (Sonics vibra-cell VC750, 20 kHz, 750 W, amplitud 40%) durante 10 minutos con pulsos de 1:1 a temperatura ambiente para la obtención de nanofibras individuales. Seguidamente, la suspensión (nanofibras de celulosa oxidadas con Tempo, TOCN) se centrifugó a 4700 rpm durante 20 minutos para la eliminación de celulosa no fibrilada. Finalmente, se almacenó la

suspensión a 4 °C para su posterior tratamiento y análisis (Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018).

El procedimiento se ilustra en la Figura 11.

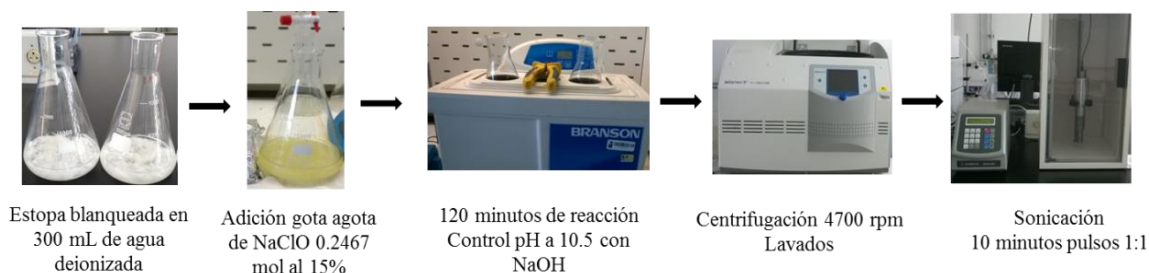


Figura 11. Procedimiento de oxidación mediado por TEMPO.

4.2.4 Síntesis de nanopartículas de plata La obtención de bionanocompositos mediante la síntesis de AgNPs en suspensiones de NFC (Ag-NFC) para la formación de hidrogeles funcionales, se realizó mediante una adaptación del método reportado por Dong *et al.* (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013). Inicialmente, se midieron 10 mL de la suspensión de TOCN al 0.8% (previamente desgasificada) en tubos de ensayo y se agregó 5 mL de agua desionizada sobre la suspensión de TOCN para evitar el contacto directo de la solución de AgNO_3 con la nanocelulosa. Se prepararon soluciones de AgNO_3 en determinadas concentraciones estableciendo relaciones molares $\text{COOH}:\text{AgNO}_3$ de 1:1, 1:2 y 1:3 y se adicionaron 5 mL de solución de AgNO_3 gota a gota por las paredes laterales del recipiente, sin agitación. Cabe anotar que las concentraciones de AgNO_3 fueron calculadas para un volumen de 10 mL que corresponde a los 5 mL agregados de la solución de AgNO_3 con los 5 mL de agua previamente agregados. De esta forma, se obtienen volúmenes iguales tanto para la suspensión de nanocelulosa (10 mL), como para la solución de AgNO_3 (10 mL), con el fin de garantizar una formación uniforme y completa de nanopartículas de plata sobre la nanocelulosa.

El procedimiento descrito anteriormente se realizó a 60 °C (baño de maría en aceite mineral) y a temperatura ambiente, con tiempos de reacción de 28 h y 8 días, respectivamente. El procedimiento llevado a cabo se muestra en la Figura 12. La variación de los parámetros: relación molar COOH:AgNO₃ y temperatura, se resume en la Tabla 4.

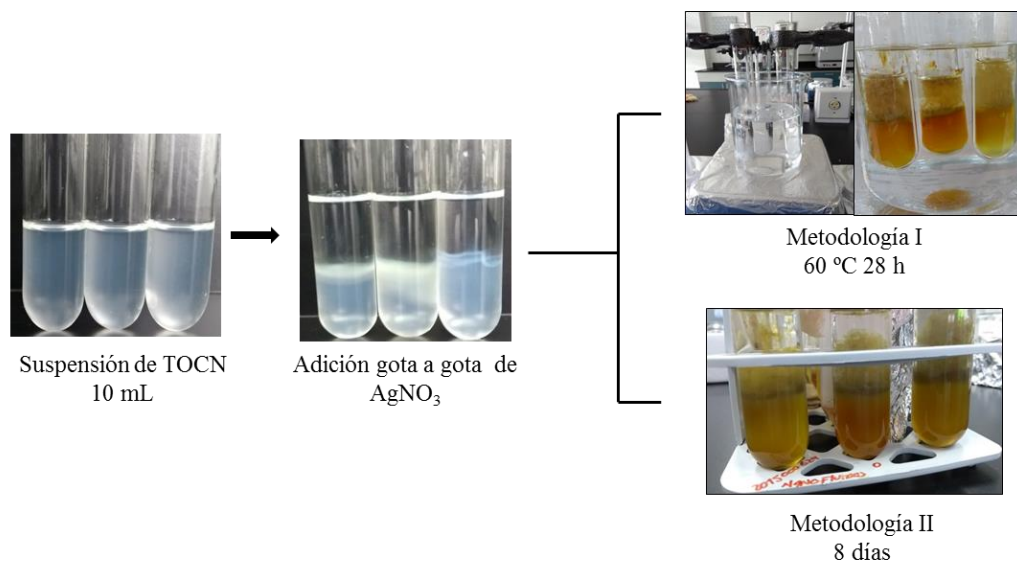


Figura 12. Procedimiento síntesis de hidrogel.

Tabla 4.

Condiciones experimentales para la síntesis de nanopartículas de plata sobre la suspensión de TOCN.

Experimento	Relación molar COOH:AgNO ₃	Formación del hidrogel	Temperatura
1	1:1	28 horas	60 °C
2	1:2		
3	1:3		
4	1:1	8 días	Ambiente
5	1:2		
6	1:3		

4.25 Purificación del bionanocomposito Los hidrogeles obtenidos fueron colocados en agua desionizada durante 48 h, con el fin de remover el AgNO_3 que no reaccionó. En el transcurso de este periodo se cambió el agua 4 veces para remover los iones metálicos desacoplados, metodología adaptada de Gutarra *et al.* (Gutarra, Rueda, & Corzo, 2017). Adicionalmente, con el fin de comprobar la ausencia de iones Ag^+ en las aguas de lavado, se realizó una prueba cualitativa con NaCl que consistió en adicionar unas gotas de una solución de NaCl al agua obtenida en los lavados hasta no presenciar precipitado blanco, el cual corresponde a la formación de AgCl , indicando la ausencia de iones de plata en la solución. Finalmente, el producto purificado se almacenó para su respectiva caracterización. En la Figura 13 se muestra el procedimiento.

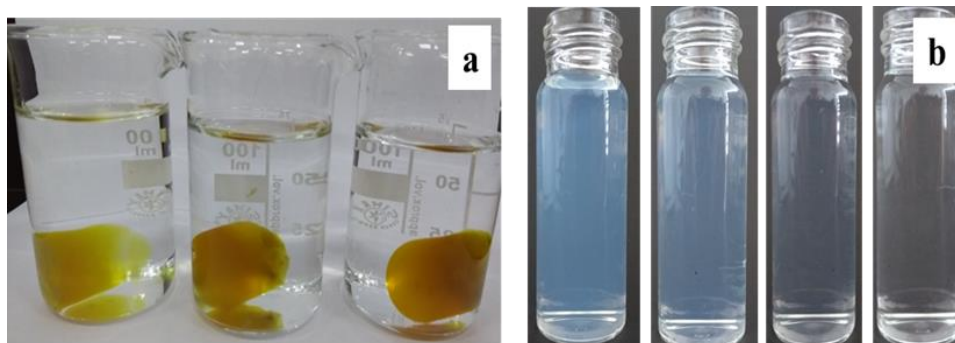


Figura 13. a) Purificación de los hidrogeles. b) Prueba NaCl .

4.3 Caracterización

4.3.1 Titulación conductimétrica El contenido de carboxilato en la estopa limpia, blanqueada, suspensión de TOCN e hidrogel Ag-NFC , se determinó por valoración conductimétrica. 50 mg de muestra se suspendió en una solución 0.01 M de HCl hasta $\text{pH } 2$ y la mezcla se agitó durante 10 minutos para asegurar la protonación de los grupos carboxilato. Seguidamente la solución se tituló con $\text{NaOH } 0.01 \text{ M}$ y se registró la variación en la conductividad, usando un conductímetro marca

Orio4STAR Thermo Scientific. Esta valoración permitió calcular el grado de oxidación (DO) en la superficie de cada muestra y la cantidad del contenido de carboxilato, conocido también como densidad de carga superficial (σ), mediante las ecuaciones 1 y 2.

$$DO = \frac{162 \times c \times (V_2 - V_1)}{m - 36 \times c \times (V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{c \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (2)$$

Dónde:

c = concentración de NaOH (mol/L)

V_2 y V_1 = cantidad de NaOH (L)

m = masa de la muestra (g)

36 = corresponde a la diferencia entre el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa (162 g/mol) y la sal de sodio de un resto de ácido glucurónico (198 g/mol). Las mediciones se realizaron por triplicado para cada muestra.

4.3.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) La longitud de onda característica del plasmón superficial de las nanopartículas de plata del hidrogel Ag-NFC se determinó mediante un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific Genesys 10S, a través de un barrido de 250 a 900 nm, con velocidad de escaneo media. El blanco del método tomado como referencia fue agua desionizada. Para el análisis, se cortó una rodaja delgada (~1 mm) del hidrogel y se colocó en una celda de cuarzo con agua desionizada.

4.3.3 Dispersión dinámica de luz (DLS) y potencial Z La estimación de la distribución de tamaño y la estabilidad (potencial zeta) de la suspensión de TOCN y de los hidrogeles de NFC-Ag se determinó por dispersión de luz en modo dinámico (DLS) con un equipo Mastersizer 2000 Malvern (UK), el cual consta de una fuente de luz láser de HeNe ($\lambda=632,8$ nm). Las soluciones se prepararon al 0.1%, se sonicaron y se depositaron en celdas desechables de poliestireno tipo DTS0012 (distribución de tamaño) y celdas desechables de policarbonato transparente tipo DTS1060/1061 (potencial zeta). Para cada muestra se estimaron algunos parámetros como la absorbancia a la longitud del láser y el índice de refracción.

4.3.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) Los espectros FT-IR se obtuvieron del Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier, modelo Tensor 27, Bruker, mediante el software “OPUS”. Se realizó un barrido de 4000 a 400 cm^{-1} , 32 scan, velocidad 2.2 kHz y resolución 2 cm^{-1} . Las muestras liofilizadas fueron colocadas directamente sobre una celda ATR modelo Platinum, Bruker con cristal de diamante.

4.3.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM) El análisis morfológico se realizó con el Microscopio Electrónico QUANTA FEG 650 (FEI) en modo de alto vacío con un voltaje de aceleración de 15 kV y equipado con un detector de electrones secundarios, Everhart Thornley Detector (ETD) y retro dispersados, Back Scattered Electrón Detector (BSED). Las muestras liofilizadas se colocaron sobre *stubs* metálicos con cinta adhesiva de carbón y fueron recubiertas con una película fina de oro en el equipo Quorum 150ES. El análisis elemental EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) se realizó usando el detector EDAX APOLO X con una resolución de

126.1 eV (en. Mn K α). La información semi-cuantitativa de los elementos químicos se efectuó con el Software EDX Genesis.

4.3.6 Difracción de Rayos X (DRX) Para el análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci, fuente de radiación CuK α 1 (40 kV and 40 mA) y un detector de área VANTEC-500. Las muestras se depositaron sobre un portamuestra de polimetilmetracrilato (PMMA) con centro de silicio, mediante la técnica de llenado frontal. Las condiciones que se usaron en la toma de datos fueron: voltaje 40 kV, corriente 40 mA, micro rendija de divergencia 1 mm, colimador 1 mm, rango de medición 25-45° 2Theta en dos intervalos, incremento de intervalo 20° 2Theta, detector bidimensional (Vantec-500), tipo de barrido a pasos y tiempo de medición 720 segundos. El cálculo de la cristalinidad para cada una de las muestras se determinó mediante la ecuación 3 (Segal, Creely, Martin, & Conrad, 1959).

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

Dónde:

I_{002} = es la intensidad del pico cristalino en el máximo 2Theta entre 22° y 23° para celulosa I (entre 18° y 22° para celulosa II).

I_{am} = es la intensidad de la parte amorfa en el mínimo a 2Theta entre 18° y 19° para celulosa I (entre 13° y 15° para celulosa II).

4.3.7 Análisis termogravimétrico (TGA) Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo Discovery TGA 1-0207. Las muestras se pesaron en una termobalanza y se dispusieron sobre el crisol. Las condiciones establecidas fueron:

- Para la estopa limpia, deslignificada y suspensión de TOCN se realizó un barrido de temperatura de 30 a 600 °C a una velocidad de 5 °C/min con un flujo de 250 mL/min de nitrógeno. El crisol usado para estas muestras fue de Pt/Rh.
- Para la suspensión de TOCN modificada con AgNPs se realizó un barrido de temperatura de 32 a 1000 °C a una velocidad de 15 °C/min con un flujo de 250 mL/min de nitrógeno. El crisol usado para estas muestras fue de Al₂O₃.

Las curvas obtenidas, se analizaron mediante el software Netzsch Proteus-Thermal Analysis 6.1.0.

4.3.8 Prueba de Fehling Para el análisis de azúcares reductores se usó el reactivo de Fehling, el cual consta de la mezcla en volúmenes iguales de 2 soluciones A y B.

- Solución A: Sulfato de cobre en agua destilada (color azul).
- Solución B: Tartrato de sodio y potasio alcalinizado con hidróxido de sodio (incolora).

Se tomó 0.1 g de suspensión de TOCN liofilizado y en solución (13 mL) y se agregaron 2 mL del reactivo de Fehling en un tubo de ensayo. Se calentó a baño maría hasta que hirviera y se dejó por tres minutos. La prueba indica positiva si se obtiene un precipitado de color rojo ladrillo equivalente al óxido cuproso o una coloración verde indicando que se ha agregado un exceso de este (Lozano, L; Romero, A; Urbina, 2013).

5. Resultados y discusión

5.1 Limpieza y deslignificación de la estopa de fique

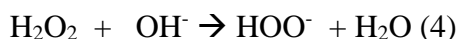
En la Figura 14a se muestra la estopa cruda. El cepillado permitió la eliminación de algunas impurezas como restos vegetales presentes en la superficie de la estopa cruda y, a su vez, facilitó el manejo de las fibras. Por su parte, el pretratamiento con el ultrasonido permitió la eliminación de compuestos como carbonatos y oxalatos de calcio, y residuos del jugo de fique (Figura 14b) (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). Luego del tratamiento de deslignificación, se puede apreciar en la Figura 14c que la estopa cambió de coloración, pasando de un color crema en la estopa cruda, a un blanco en la estopa deslignificada, indicando una eliminación significativa de hemicelulosa y lignina en la superficie de las fibras (Selig, Vinzant, Himmel, & Decker, 2009).



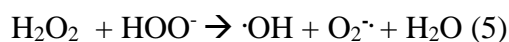
Figura 14. Estopa de fique. a) Cruda. b) Limpia. c) Deslignificada

El proceso de deslignificación con peróxido de hidrógeno, inicia con la formación del anión hidroperóxido (HOO^-) en medio alcalino como se muestra en la Ecuación 4. Este anión, al ser un

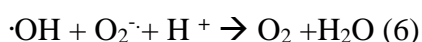
nucleófilo fuerte, ataca grupos etilénicos y carbonílicos presentes en la lignina, convirtiéndolos en especies no cromóforas (Sun et al., 2000).



El anión hidroperóxido reacciona con remanentes de peróxido para formar radicales altamente reactivos: radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y anión radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), como se aprecia en la Ecuación 5 (Costa et al., 2013), los cuales contribuyen a la despolimerización de la lignina atacando sus cadenas laterales y fragmentando su macroestructura en compuestos de bajo peso molecular (Selig et al., 2009) generando a su vez productos solubles en agua (Su et al., 2015).



Finalmente, estos radicales reaccionan para formar oxígeno molecular y agua como se muestra en la Ecuación 6 (Costa et al., 2013; Sun et al., 2000), lo cual hace de este pretratamiento un método ambientalmente favorable en los procesos de blanqueado, pues no se generan subproductos tóxicos en la biomasa, como compuestos orgánicos clorados comunes a otros pretratamientos que emplea cloro molecular (Ouchi, 2008), además de usar condiciones de reacción suaves y presentar porcentajes de eliminación de compuestos no celulósicos de hasta un 80%.



5.2 Obtención de nanofibras de celulosa a partir de estopa de fique mediante oxidación con tempo

Las nanofibras de celulosa se obtuvieron luego de la deslignificación de la estopa de fique, mediante un proceso de oxidación con el reactivo TEMPO en presencia de NaClO y NaBr, seguido de una homogenización por desintegración mecánica. En la Figura 15a se aprecia la suspensión

de TOCN viscosa y transparente y en la Figura 15b se observa la suspensión de TOCN liofilizada (también conocida como aerogel de celulosa).

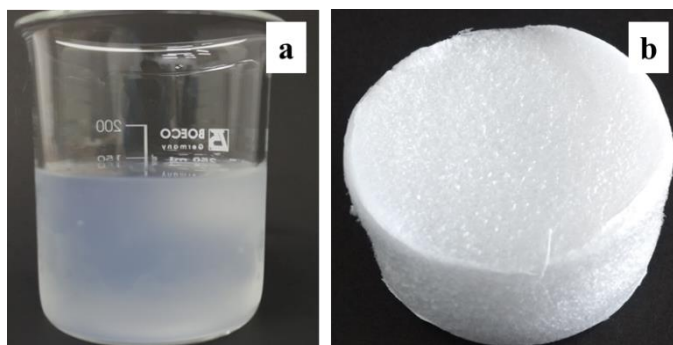


Figura 15. Nanocelulosa oxidada por Tempo (TOCN) a) Suspensión b) Liofilizada (aerogel)

La reacción inicia con la adición del NaClO, el oxidante primario, a suspensiones acuosas de celulosa que contienen NaBr y TEMPO. El NaClO oxida el NaBr a hipobromito de sodio (NaBrO) y éste último transforma el radical TEMPO al ion nitrosonio el cual es el encargado de oxidar el hidroxilo primario de la celulosa a aldehído y de ahí a su respectivo ácido carboxílico; sin embargo, se ha demostrado que no todos los aldehídos se convierten a ácidos carboxílicos (Kato, Matsuo, & Isogai, 2003; Saito & Isogai, 2004). Debido a que la formación del ácido carboxílico se da durante la oxidación, es conveniente adicionar NaOH para mantener el medio de reacción a pH 10.5. Una vez terminada la oxidación, las unidades carboxílicas se convierten en su forma de sal sódica $\text{COO}^- \text{Na}^+$. El proceso de reacción se muestra en la Figura 16 (Isogai, Hänninen, Fujisawa, & Saito, 2018; Kalia et al., 2014). Es importante mencionar que para llevar a cabo la reacción de oxidación se requiere de dos equivalentes molares de NaClO para oxidar un grupo hidroxilo a un grupo carboxilato. A su vez el nivel de oxidación adquirido estará determinado principalmente por la cantidad de hipoclorito de sodio adicionado (Caipo, 2012; Han Yang, 2011).

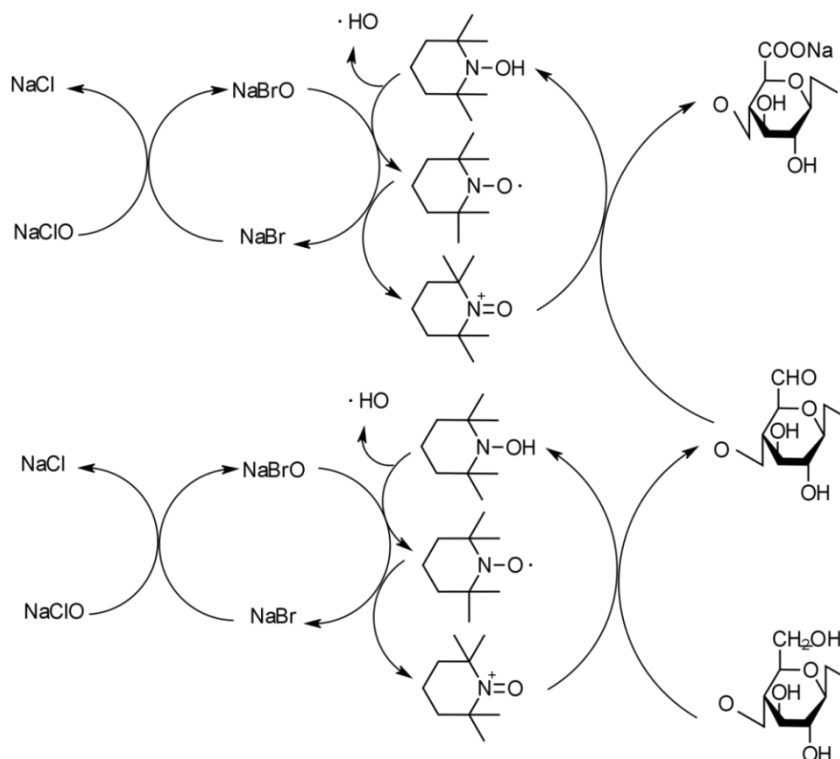


Figura 16. Reacción de oxidación con TEMPO. Adaptado de Kaila *et al.* (Kalia *et al.*, 2014).

La repulsión electrostática de los grupos carboxilato creados sobre las microfibras de celulosa debilita los puentes de hidrógeno encargados de la cohesión de las microfibras, causando su desfibrilación en microfibras individuales (Kalia *et al.*, 2014; Saito *et al.*, 2006). Adicionalmente, las altas energías generadas en el proceso de desintegración mecánica permiten la disrupción de los enlaces interfibrilares entre las moléculas de celulosa, desintegrando finalmente las microfibras de celulosa en NFC (Rohaizu & Wanrosli, 2017).

5.3 Síntesis de los bionanocompositos

Para la modificación superficial de la suspensión de TOCN con AgNPs se utilizaron los grupos COO⁻ Na⁺ generados en la superficie de las NFC luego de la oxidación mediada por TEMPO y los

grupos hidroxilo prevalentes en las NFC para incorporar especies metálicas de transición, en este caso, plata, la cual se convierte espontáneamente a AgNPs por reducción *in situ* mediante el uso de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las NFC y los extremos reductores presentes en la celulosa (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013; Emam et al., 2014). El proceso de formación del hidrogel, se da a partir de una gelificación activada tanto por la adición gota a gota sin agitación de una solución de nitrato de plata a la suspensión de TOCN (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013), como por el cribado de fuerzas de repulsión interfibrilares, derivadas de las cargas de grupos carboxilato en la superficie de las NFC (Dong, Snyder, Williams, et al., 2013).

Las suspensiones de TOCN presentan un cambio apreciable en color y textura después del proceso de síntesis de AgNPs, tal como se muestra en las Figuras 17 y 18. Adicionalmente, se aprecia un aumento en la rigidez de los materiales y una intensificación del color a medida que se incrementa la concentración de AgNO_3 . Dicha coloración indica la presencia de AgNPs sobre las NFC (González, Noguez, Beránek, & Barnard, 2014).



Figura 17. Hidrogeles obtenidos a 60 °C durante 28 h. Relación molar $\text{COOH}:\text{AgNO}_3$. a) 1:1; b) 1:2 y c) 1:3.

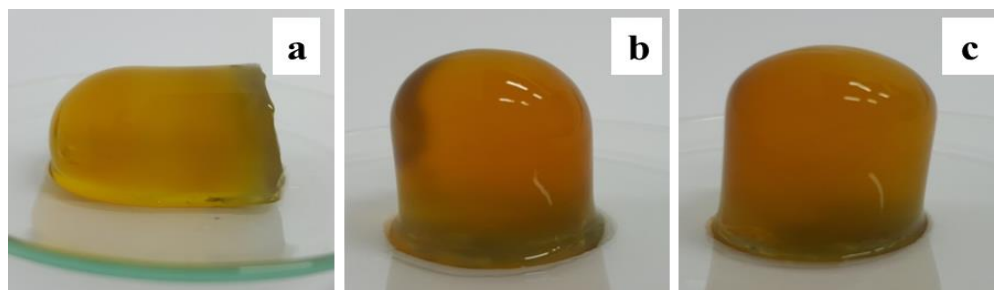


Figura 18. Hidrogeles obtenidos a temperatura ambiente durante 8 días. Relación molar COOH: AgNO₃. a) 1:1; b) 1:2 y c) 1:3.

La estructura y propiedades del hidrogel funcionalizado se le atribuyen a la reticulación de enlaces interfibrilares generados a través de los cationes metálicos, además de otras fuerzas de interacción como enlaces de hidrógeno y de Van der Waals. Por su parte también se forman enlaces de metal-carboxilato a partir de las cadenas de celulosa, ya sea en la superficie de las mismas fibrillas o entre las fibrillas como se observa en la Figura 19 (Dong, Snyder, Williams, et al., 2013).

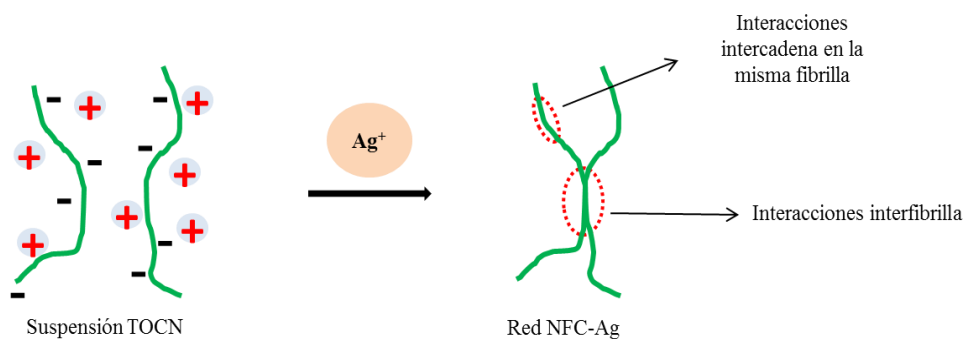


Figura 19. Reticulación con iones metálicos. Adaptado de Dong *et al.* (Dong, Snyder, Williams, et al., 2013).

5.4 Caracterización

5.4.1 Prueba de Fehling La prueba de Fehling produjo un precipitado rojo ladrillo para la suspensión de TOCN como se observa en la Figura 20, lo cual es un resultado positivo en el reconocimiento de azúcares reductores. En este caso, la unidad reductora corresponde al extremo hemiacetal presente en la celulosa, el cual se abre en solución acuosa y deja expuesto al grupo carbonilo, responsable de la reducción, como se muestra en la Figura 21 (Yakout & Mostafa, 2015). Adicionalmente, cabe resaltar que los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las NFC y los grupos aldehído que no se logran oxidar a ácidos carboxílicos en el tratamiento de oxidación con TEMPO, también podrían funcionar como agentes reductores en el proceso de formación de las AgNPs (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013; Dong, Snyder, Williams, et al., 2013; Saito & Isogai, 2004).

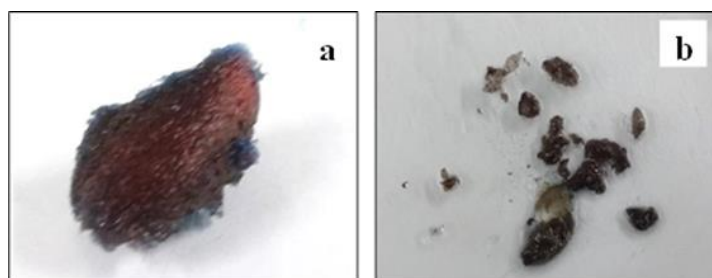


Figura 20. Prueba de Fehling para TOCN a) Liofilizado b) Suspensión.

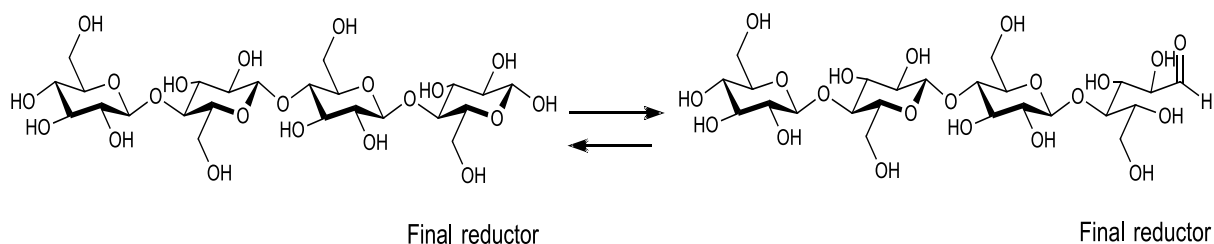


Figura 21. Equilibrio entre la forma cerrada y abierta del extremo hemiacetal en la celulosa.

5.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) La Figura 22 muestra los espectros IR de la estopa limpia, deslignificada y de la suspensión de TOCN. Pueden observarse las bandas características de los materiales celulósicos, como la presencia de una banda ancha en la región de los 3400-3200 cm^{-1} , que es típica del estiramiento de los grupos OH; la señal a 2916 cm^{-1} , relacionada con la tensión de la unidad alifática de los enlaces C-H (Chen et al., 2011); en 1616 cm^{-1} se observa la banda de la flexión del grupo OH; las señales alrededor de los 1424, 1368 y 1316 cm^{-1} corresponden a las flexiones de C6-H2; la señal en 1160 cm^{-1} está asociada a la tensión asimétrica característica del enlace β (1,4) glucosídico C-O-C; las señales observadas entre 1029-1055 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-O de los carbonos C2, C3 y C6; a 897 cm^{-1} se aprecia la señal correspondiente a la vibración del carbono anomérico C1-H; la señal a 663 cm^{-1} corresponde a la flexión fuera del plano del enlace C-OH y la señal observada a 550 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace glucosídico (Morán et al., 2008).

De igual manera, en la Figura 22 se puede observar el efecto de la deslignificación. Las bandas presentes a 1732 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} , relacionadas con los grupos C=O presentes en la hemicelulosa y lignina y con el enlace C-O-C del grupo arilo de la lignina, desaparecen del espectro, indicando que la remoción de la lignina y hemicelulosa de la matriz lignocelulósica se da satisfactoriamente luego del pretratamiento (Hernández, 2013; Moriana, Vilaplana, & Ek, 2015).

Por otra parte, la estopa sometida al tratamiento de oxidación mediado con TEMPO presenta una banda de absorción aproximadamente en 1599 cm^{-1} , relacionada con el estiramiento del grupo C=O de los grupos carboxilato de sodio generados después de la reacción TEMPO (Fujisawa, Okita, Fukuzumi, Saito, & Isogai, 2011).

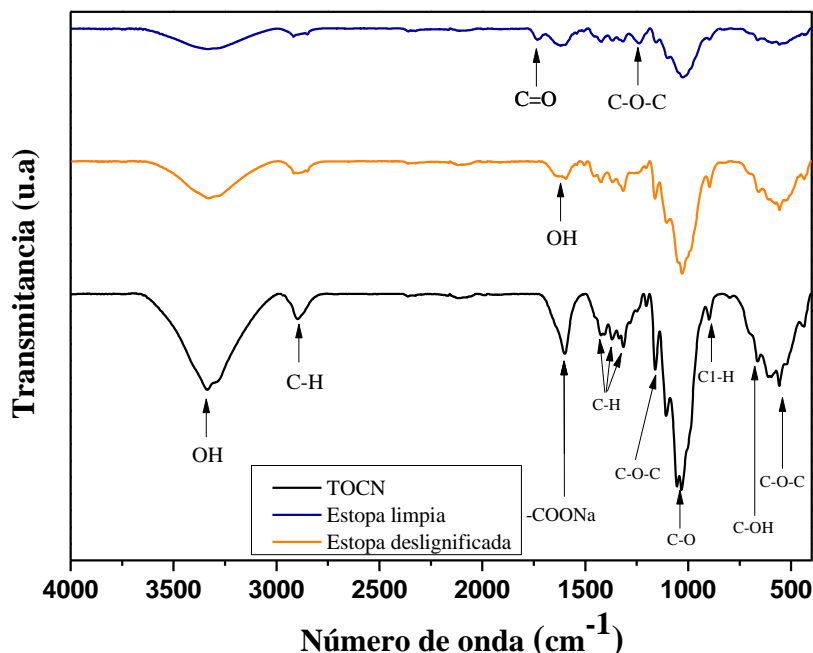


Figura 22. Espectro FT-IR estopa limpia, deslignificada y TOCN.

Por otra parte, se observa en los espectros IR de la Figura 23 que los bionanocompositos sintetizados mediante las diferentes metodologías expuestas anteriormente, no presentan cambios significativos en las señales características de la celulosa. Por ende, el proceso de formación del hidrogel no ocasiona cambios aparentes en la estructura química de la celulosa. Sin embargo, es importante resaltar que en la Tabla 5 se observa el corrimiento de las bandas asimétrica, alrededor de los 1599 cm^{-1} , y simétrica, alrededor de los 1405 cm^{-1} , del grupo carboxilato (COO^-), debido a la adición de AgNO_3 en la síntesis de los hidrogeles (Kafy et al., 2017). El desplazamiento de dichas vibraciones sugiere la complejación de los grupos COO^- con los iones Ag^+ agregados, los cuales se intercambian con los iones Na^+ presentes en el TOCN, permitiendo el entrecruzamiento de las nanofibras y posteriormente la formación de las AgNPs (Borrás, 2006; Dong, Snyder, Williams, et al., 2013; Molera et al., 2005; Yulianto, Marzuki, & Suryanti, 2017). La separación de las bandas asimétricas y simétricas del grupo COO^- , calculada como $\Delta\nu$ ($\Delta\nu_{\text{asimétrico}} - \Delta\nu_{\text{simétrico}}$),

revela el tipo de interacción existente entre el grupo carboxilato de la celulosa y el metal. Si el $\Delta\nu < 110 \text{ cm}^{-1}$; la interacción es de tipo quelante bidentada, si $\Delta\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a una interacción monodentada, si $\Delta\nu = 164$ equivale a una interacción iónica y si $\Delta\nu > 140 \text{ cm}^{-1}$ la interacción es del tipo puente bidentado (He, Zhao, Liu, & Roberts, 2007; Uznanski, Zakrzewska, Favier, Kazmierski, & Bryszewska, 2017). Por consiguiente, al observar los datos registrados en la Tabla 5, se sugiere la formación de interacciones puente-bidentado entre los grupos COO^- y los iones Ag^+ como se ilustra en la Figura 24. En el Anexo A se muestran los espectros de todos los experimentos.

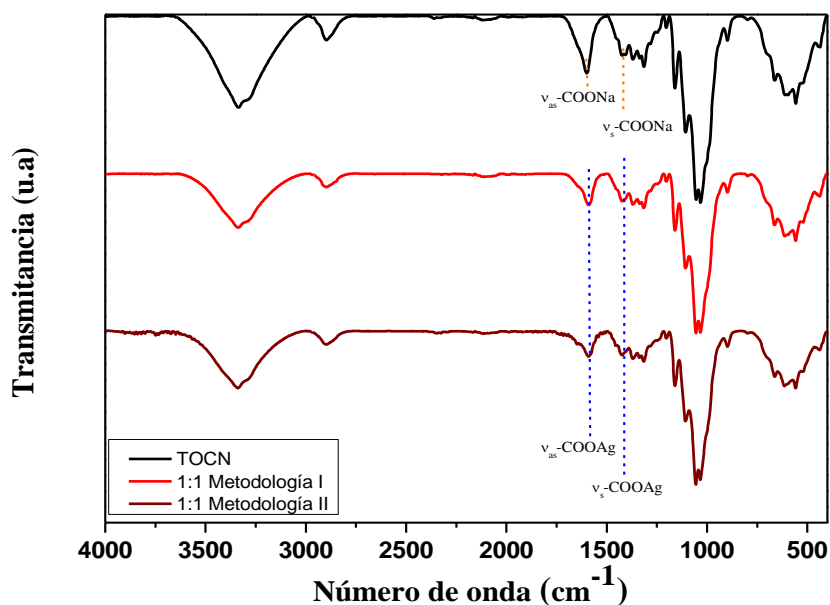


Figura 23. Comparación de espectros FT-IR de TOCN e hidrogel por diferentes metodologías.

Tabla 5.

Frecuencias IR (cm^{-1}) para la suspensión de TOCN y los bionanocompositos.

	Muestra	$\nu_{as} COO^-$	$\nu_s COO^-$	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$
	TOCN	1599	1405	194
Metodología I	1:1	1590	1407	183
	1:2	1587	1408	179
	1:3	1587	1408	179
Metodología II	1:1	1591	1407	184
	1:2	1588	1407	181
	1:3	1588	1407	181

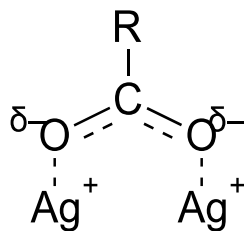


Figura 24. Enlace bidentado puente

Cabe resaltar que los complejos formados de metal-carboxilato facilitan la generación de nanopartículas, ya que, luego de que ocurre el intercambio entre los iones Na^+ por los iones Ag^+ , comienza la reducción de los iones de plata a los correspondientes átomos metálicos cerovalentes por acción de los agentes reductores (grupos OH y extremo reductor de la celulosa). Los átomos cerovalentes actúan como centros de nucleación, dando lugar a racimos atómicos. El crecimiento continuará a medida que se mantenga un suministro de átomos hasta formar la partícula. Para prevenir las aglomeraciones se recomienda estabilizar las partículas con agentes estabilizantes; en nuestro caso, los grupos OH presentes en la celulosa actúan como estabilizantes (Rodríguez, 2007).

5.4.3 Difracción de Rayos X (DRX) En la Figura 25 se evidencian los perfiles de difracción de la estopa limpia, deslignificada y la suspensión de TOCN. Los tres planos cristalinos observados coinciden con la información consignada en el Centro Internacional de Datos de Difracción (JCPDS) para la celulosa según el archivo N° 50-2241, grupo espacial P21 (N° 4) (Mandal & Chakrabarty, 2011; Morán et al., 2008; Sèbe, Ham-Pichavant, Ibarboure, Koffi, & Tingaut, 2012). La banda perteneciente a 15.9° es debida a la superposición de señales a 14.8° y 16.8°. El pico de difracción a 14.8° es característico de los planos cristalográficos (1 0 0) de la celulosa I_α o al plano (1-1 0) de la celulosa I_β. El pico de 16.8° corresponde al plano (0 1 0) de la celulosa I_α o al plano (1 1 0) de la celulosa I_β (Okita, Saito, & Isogai, 2010). Las señales en 22.3° y 34.6° equivalen a los planos cristalográficos (2 0 0) y (0 0 4), respectivamente (Davidson, Newman, & Ryan, 2004; Duchemin, 2017)

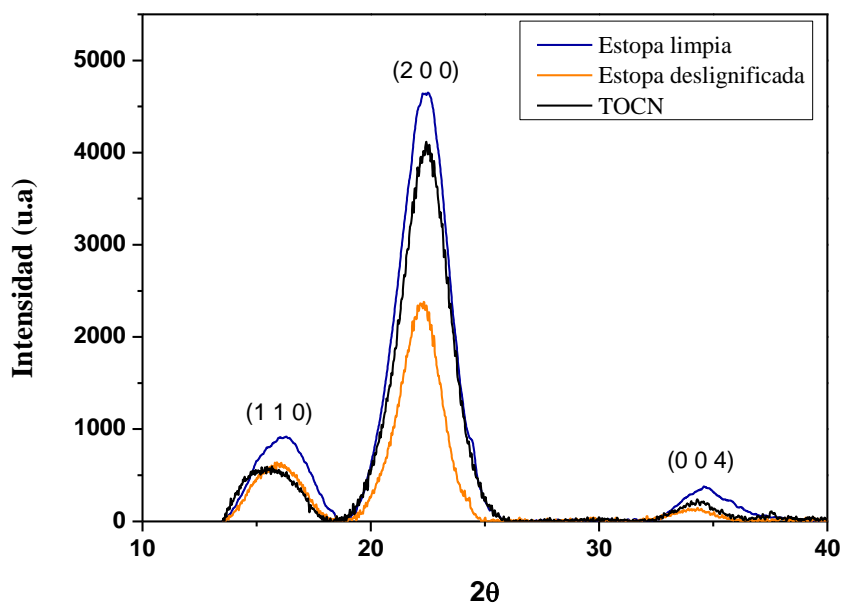


Figura 25. Difractograma de rayos X de la estopa limpia, estopa deslignificada y suspensión de TOCN.

En la Figura 26 se observan los planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) característicos de la estructura cúbica centrada en las caras de las AgNPs con los respectivos picos de difracción a $2\theta = 38.1^\circ$, 44.1° , 64.3° , 77.3° y 81.4° , como se reporta en el archivo N° 5-2872 del JCPDS (Hui Yang, Ren, Wang, & Wang, 2016). También pueden observarse otros picos de difracción a $2\theta = 27.7^\circ$, 32.1° y 46.1° , los cuales pueden ser debidos al NaCl formado luego de que se consume el NaClO en la reacción de oxidación con TEMPO (Sogai, 2018). Estas señales coinciden con el PDF N° 05-0628 obtenido por el software DIFRACC.EVA. En el Anexo B se muestra que los difractogramas correspondientes al comportamiento de cada metodología fueron muy similares.

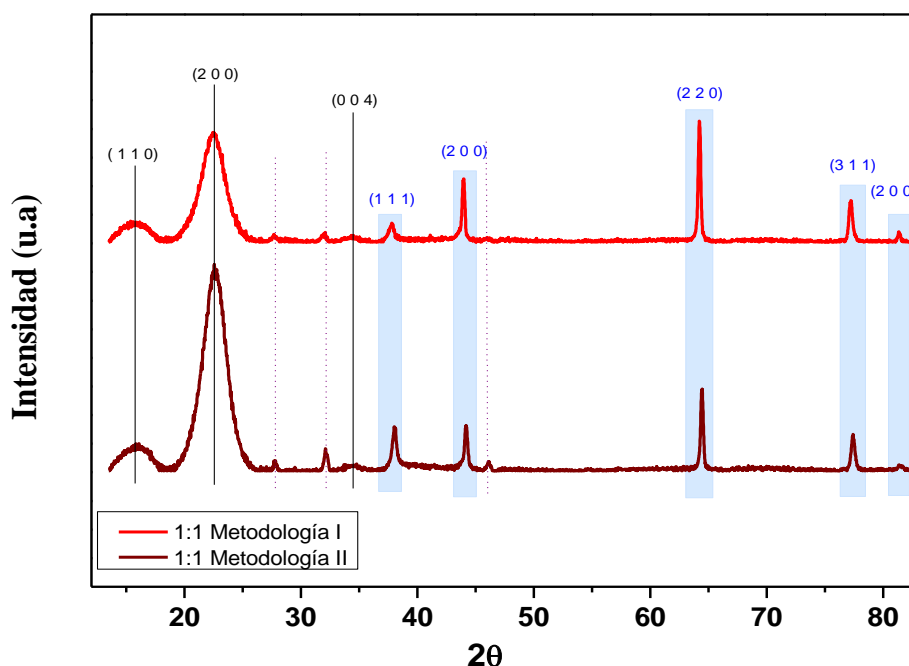


Figura 26. Difractogramas de los bionanocompositos.

Según los datos registrados en la Tabla 6 se comprobó la eficiencia que presenta el pretratamiento con peróxido de hidrógeno en medio alcalino, pues el incremento en el índice de

cristalinidad de la estopa limpia (60%) a la estopa deslignificada (67%) (Lionetto, Del Sole, Cannoletta, Vasapollo, & Maffezzoli, 2012), indica que se logró remover materiales amorfos entre ellos la lignina y la hemicelulosa, como se mostró anteriormente en el análisis de FT-IR. Realizado el proceso de oxidación con TEMPO se observó que no afectó significativamente la cristalinidad de la celulosa, ni su estructura (Isogai et al., 2011; Saito et al., 2007, 2006). El porcentaje de cristalinidad de los hidrogeles disminuyó para ambas metodologías con respecto a la suspensión de TOCN (67%), debido a la formación de complejos de metal-carboxilato, los cuales posiblemente debilitan el sistema de enlaces de hidrógeno en la estructura de red, al aumentar la distancia entre las moléculas de celulosa (Liu, Yang, Zhang, Liu, & Xiong, 2007; Shateri Khalil-Abad, Yazdanshenas, & Nateghi, 2009).

Por otra parte, para la metodología I en la cual los hidrogeles fueron sintetizados a 60 °C por 28 h, se presentan índices de cristalinidad más bajos con respecto a los de la metodología II. Esto sugiere que la temperatura aumenta la reactividad y la energía cinética de las moléculas de celulosa, provocando el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las cadenas de celulosa (Kumar, Gupta, Lee, & Gupta, 2010).

Tabla 6.

Índices de cristalinidad de las muestras

	Muestra	CrI (%)
	Estopa limpia	60
	Estopa deslignificada	67
	TOCN	67
Metodología	1:1	51
I	1:2	56
	1:3	53

	Muestra	CrI (%)
Metodología	1:1	64
II	1:2	58
	1:3	59

5.4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM) En la Figura 27a y 27b se muestran los cambios morfológicos de la estopa luego de la deslignificación. Debido a la eliminación de la lignina y la hemicelulosa se puede observar una separación en microfibrillas individuales (Mina, 2012). Por su parte, la Figura 27c demostró la obtención de NFC luego del proceso de oxidación mediado con TEMPO, las nanofibras presentan diámetros que varían entre 19.82 y 80.60 nm, con longitudes de varios micrómetros. Lo anterior es comparable con otros estudios en los que se reportan diámetros entre 25 y 60 nm para NFC de residuos agroindustriales del fique y caña de azúcar con longitudes de varios micrómetros (Espitia Sibaja, 2010). En la Figura 27d se muestra la suspensión de TOCN liofilizada en las cuales las NFC se distribuyen e interconectan formando estructuras porosas finamente tejidas en forma de láminas (Sudipto Pal, Nisi, Stoppa, & Licciulli, 2017).

Por otro lado, la composición elemental de las NFC vista en la Tabla 7, medida por EDS, muestra la presencia de sodio, lo cual sugiere la formación de los grupos COO^-Na^+ sobre la superficie de las nanofibras y la presencia de NaCl (Isogai et al., 2018; Sogai, 2018). Los perfiles EDS y composiciones elementales de los hidrogeles vistos en el Anexo C verifican la presencia de plata sobre las NFC para cada metodología.

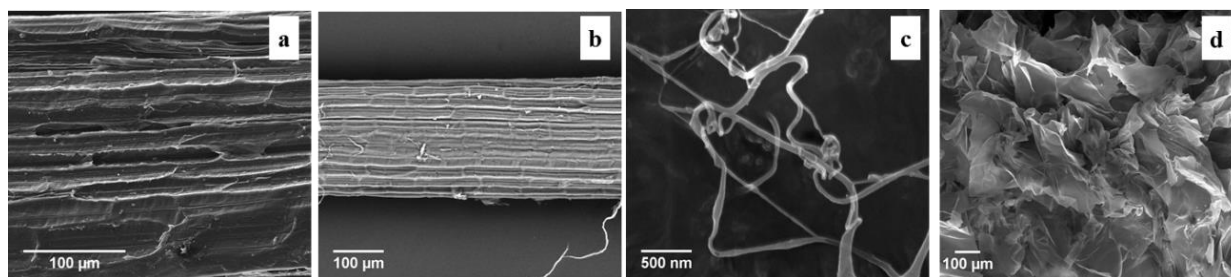


Figura 27. Micrografías SEM. a) Estopa limpia b) Estopa deslignificada c) TOCN d) TOCN liofilizada.

Tabla 7.

Composición elemental de la suspensión de TOCN.

Elemento	Wt%
C_K	69.40
O_K	24.61
Na_K	02.33
Au_K	03.66
Cl_K	00.23

En la Figura 28 se muestra la presencia clara de AgNPs esféricas y monodispersas homogéneamente distribuidas en la red de NFC. A su vez, se observa el rango de distribución de tamaño de las nanopartículas entre 15 a 80 nm. El hecho de no observar agregaciones radica posiblemente en la temperatura empleada en la metodología I, la cual permitió la formación de interacciones fuertes entre las partículas de plata con los aniones carboxilato, además de generar una nucleación más rápida con un buen control de crecimiento en las partículas debido a la presencia de los grupos OH de la celulosa (Morales, Morán, Quintana, & Estrada, 2009; Wang, Hu, & Chen, 2015; Yu et al., 2007). Sin embargo, en las Figuras 29a y 29b se observan agregados sobre las NFC de nanopartículas esféricas aun cuando la temperatura de formación es la misma. De lo anterior, se puede inferir que esta agregación se genera por el exceso de la sal de plata

empleada, de tal manera que es posible que se formen más complejos de metal-carboxilato y por lo tanto se crean más núcleos para el crecimiento de las NPs. A medida que se aumentan los complejos sobre las NFC, se crea un espacio confinado, causando que las partículas se agreguen unas con otras, pero sin aglomerarse ni variar su tamaño, ya que los grupos OH de la celulosa se encargan de estabilizarlas. Para los resultados mostrados en las Figuras 29d y 29e se esperaría que ocurra lo mismo debido al exceso de la sal de plata. La diferencia radica en la Figura 29c pues el hecho de también observar agregados se debe al mayor tiempo de formación de los hidrogeles, lo cual según lo expuesto en la literatura genera que la nucleación y crecimiento no se detenga y por tanto se formen agregados (I. Flores, 2009).

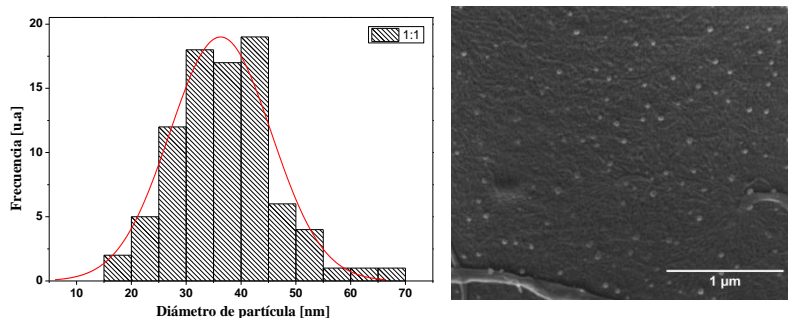


Figura 28. Micrografía SEM y distribución de tamaño del hidrogel liofilizado (aerogel) sintetizado por la metodología I en la relación molar 1:1 de COOH:AgNO₃.

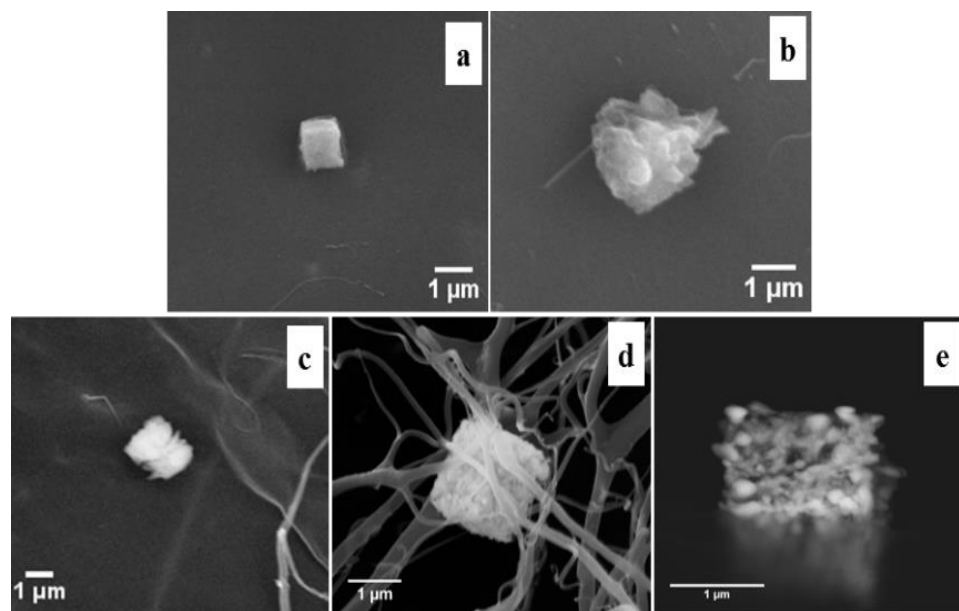


Figura 29. Micrografías SEM de los hidrogelios liofilizados (aerogelios) sintetizados a diferentes relaciones molares de COOH:AgNO₃. Metodología I: a) 1:2 y b) 1:3 Metodología II: c) 1:1 d) 1:2 e) 1:3

Según lo expuesto en el marco teórico sobre los enfoques de distribución de NPs, es posible asociar las Figuras 28 y 29d al enfoque 3 (formación de nanopartículas reactivas dentro de un gel preformado). Sin embargo, en este trabajo se propone una modificación a este enfoque como se observa en la Figura 30, ya que el agente precursor (AgNO₃) sirve tanto de agente entrecruzante como de gelificante. Así mismo, y debido a la agregación, cuando se da la formación de AgNPs se observan NPs entrecruzadas con las NFC, además de las AgNPs esféricas dispuestas sobre la superficie de las NFC.

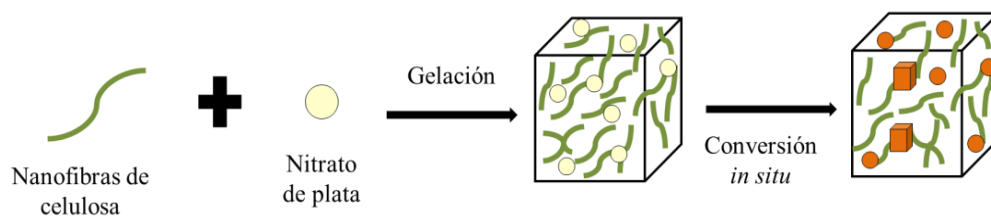


Figura 30. Formación y funcionalización de hidrogeles con nanopartículas de plata. Adaptado de Thoniyot *et al.*, (Thoniyot et al., 2015).

5.4.5 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS) La formación de AgNPs en el hidrogel se confirmó mediante esta técnica a través del fenómeno de resonancia de plasmón superficial (RPS) característico de nanopartículas metálicas (Navarro, 2011). En la Figura 31 se muestra la comparación entre la suspensión de TOCN y los bionanocompositos sintetizados. Por un lado, se observa una absorción UV-Vis mínima para la suspensión de TOCN (Dong, Snyder, Tran, et al., 2013). Sin embargo, se presentan los picos de absorción de RPS para los hidrogeles sintetizados con un máximo de 413 nm para la metodología I y de 410 nm para la metodología II, los cuales son característicos de la formación de AgNPs (González et al., 2014). El hecho de presentar una sola banda de absorción y a esa longitud, sugiere tanto la formación de nanopartículas de plata esféricas, según lo expuesto por la teoría de Mie, como el predominio de un mismo tamaño de partícula para los hidrogeles (Sukdeb Pal, Tak, & Song, 2015). Adicionalmente, es posible observar en los espectros de ambas metodologías, un incremento en la intensidad de la banda de RPS con el aumento en la concentración de AgNO_3 , lo cual se relaciona con la formación de más AgNPs sobre las NFC en los hidrogeles sintetizados, según lo expuesto en diversos estudios. (Krishnaraj, Balamurugan, & Chandra, 2017; Shishir V. Kumar, Adarsh P. Bafana, Prasad Pawar, Ashiqur Rahman, 2018; Soto-Quintero, Romo-Uribe, Bermúdez-Morales, Quijada-Garrido, & Guarrotxena, 2017). Un comportamiento similar ocurre al aumentar la temperatura en el proceso

de síntesis del hidrogel para la metodología I. Todo lo anterior es consistente con lo expuesto en SEM.

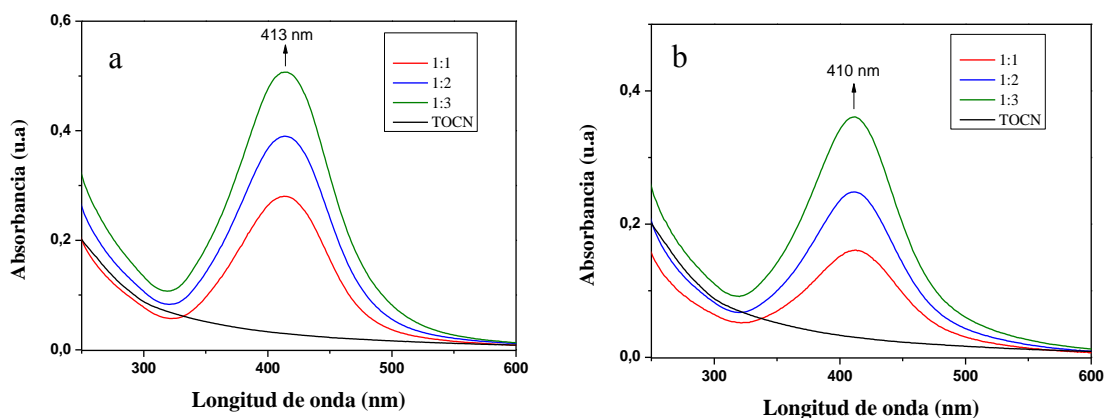


Figura 31. Espectros de absorción de la suspensión de TOCN y de los hidrogeles modificados con AgNPs. a) Metodología I b) Metodología II.

5.4.6 Distribución de tamaño En la Tabla 8 se registra la distribución de tamaño de partícula en número para la suspensión de TOCN y los hidrogeles sintetizados, cada valor representa el promedio tomado de 4 mediciones realizadas para cada muestra. Se reportó la distribución de tamaño en número pues esta informa el tamaño de partícula más pequeño, es decir, las cantidades relativas del material en picos separados (Shaw, 2014). Para la suspensión de TOCN se mostró un tamaño promedio de 70 nm y un rango comprendido entre 50 y 60 nm para los hidrogeles. Este rango de tamaño, al compararlo con la distribución de tamaño vista en la Figura 28, las imágenes vistas por SEM para los hidrogeles y los espectros de absorción UV-Vis, podría decirse que es coherente y que corresponde a la formación de AgNPs esféricas.

Tabla 8.

Distribución del tamaño de número de partícula

	Muestra	Tamaño [nm]
	TOCN	70 ± 24.79
Metodología I	1:1	53 ± 19.82
	1:2	60 ± 15.18
	1:3	51 ± 8.18
Metodología II	1:1	63 ± 24.36
	1:2	50 ± 26.76
	1:3	52 ± 18.64

5.4.7 Titulación Conductimétrica En la Tabla 9 se registran los valores DO y σ correspondientes a cada muestra estudiada en este trabajo. Un valor pequeño de DO para la estopa limpia indica la presencia de pocos grupos carboxílicos presentes en la lignina y hemicelulosa. A su vez, un aumento en el grado de oxidación en la estopa deslignificada sugiere una posible oxidación de la celulosa causada por el pretratamiento de deslignificación (Knill & Kennedy, 2003). Luego del tratamiento de oxidación mediado por TEMPO se obtuvo un contenido de carboxilato de 1.6 mmol COOH/g celulosa, lo cual sugiere efectividad en el proceso de oxidación, pues si se compara con el contenido de carboxilato obtenido en otros materiales lignocelulósicos resulta ser mayor o similar. Por ejemplo, los contenidos de carboxilato obtenidos luego de efectuada la oxidación con TEMPO en algunos materiales como la pulpa de madera, palma de aceite, bambú entre otros fueron de 1.3, 1.33 y 0.8 mmol COOH/g celulosa, respectivamente (Chitbanyong, Pitiphatharaworachot, Pisutpiched, Khantayanuwong, & Puangsin, 2018; Dong, Snyder, Tran, et al., 2013; Rohaizu & Wanrosli, 2017).

Cabe resaltar que del contenido de carboxilato obtenido en las nanofibras de celulosa, se partió para hallar los moles de nitrato de plata necesaria para la formación del hidrogel. Los cálculos se

hicieron con base a lo reportado por Ifuku *et al.*, el cual encontró que los iones de plata se introducen cuantitativamente en la celulosa oxidada con TEMPO como contraiones de los grupos de carboxilato de sodio (Ifuku *et al.*, 2009). Sin embargo, en lo reportado por Dong *et al.* para la preparación de los hidrogeles con AgNPs, se utiliza un exceso de AgNO₃ para asegurar la saturación completa de los grupos carboxilato de sodio disponibles con iones plata (Dong, Snyder, Tran, *et al.*, 2013). Por este motivo, se establecieron las relaciones 1:1, 1:2 y 1:3 de COOH:AgNO₃ para la preparación de los hidrogeles.

Tabla 9.

Grado de oxidación (DO) y contenido de carboxilato (σ) para cada tipo de muestra.

	Muestra	DO	σ [mmol COOH/g celulosa]
	Estopa limpia	0.08	0.5
	Estopa deslignificada	0.13	0.8
	TOCN	0.28	1.6
Metodología I	1:1	0.28	1.6
	1:2	0.24	1.4
	1:3	0.20	1.2
Metodología II	1:1	0.13	0.8
	1:2	0.15	0.9
	1:3	0.17	1.0

Después de la modificación de las nanofibras de celulosa con AgNPs, se obtuvo para la metodología I un descenso en el contenido de carboxilato a medida que aumentaba la concentración de plata, debido a un posible impedimento estérico causado por la formación de más

complejos de metal-carboxilato al tener un exceso de plata. Es importante resaltar que la relación $\text{COOH}:\text{AgNO}_3$ 1:1 en la metodología I, presentó un contenido de carboxilato igual al de las nanofibras. Esto sugiere que la temperatura facilitó el intercambio de los iones Na^+ por iones Ag^+ tal como se mencionó en SEM. En contraposición a lo anterior, en la metodología II se muestran en general bajos contenidos de carboxilato para todos los experimentos. Esto podría indicar que a temperatura ambiente y formación de 8 días del hidrogel, se forma una red tridimensional más fuerte con mayor impedimento estérico, lo cual impide el intercambio de HCl con los grupos carboxilato de plata en el procedimiento de titulación conductimétrica (Murali, Mohana, Sambasivudu, Singh, & Sreedhar, 2007).

5.4.8 Potencial Zeta El potencial zeta es una medida de la estabilidad de una dispersión coloidal. Puede tomar valores tanto positivos como negativos. Cuando se tienen valores de potencial zeta superiores a + 30 mV o inferiores a -30 mV se dice que la dispersión coloidal es estable; de lo contrario, la dispersión tenderá a agregarse (Mahendran & Kumari, 2016).

Los valores de potencial zeta registrados en la Tabla 10 sugieren una buena estabilidad coloidal en todas las muestras, debido posiblemente a repulsiones electrostáticas generadas por los grupos COO^- en la superficie de las NFC y a repulsiones estéricas ocasionadas por los complejos de metal-carboxilato (Mekkawy et al., 2017).

No se presentaron diferencias significativas entre las dos metodologías en cuanto a la estabilidad coloidal, por lo tanto, se considera que ambas son óptimas para formar hidrogeles estables y por lo tanto se infiere que los iones OH de la celulosa son buenos agentes estabilizantes. Los potenciales obtenidos para los hidrogeles se pueden comparar con lo reportado por Lustosa *et*

al., quienes obtuvieron valores similares entre -70 y -78.9 mV para hidrogeles de carboximetilcelulosa con AgNPs, lo que demuestra su alta estabilidad (Lustosa et al., 2017).

Tabla 10.

Potencial Zeta

	Muestra	[mV]
	TOCN	-73 ± 2.3894
Metodología I	1:1	-72 ± 3.2438
	1:2	-77 ± 1.1644
	1:3	-77 ± 2.0920
Metodología II	1:1	-73 ± 2.5639
	1:2	-73 ± 2.0952
	1:3	-72 ± 3.5838

5.4.9 Análisis termogravimétrico (TGA) En la Figura 32 se presentan las curvas (TG) y derivadas (DTG) termogravimétricas para la estopa limpia, estopa deslignificada y la suspensión de TOCN. La Figura 32a muestra los termogramas asignados a cada muestra, en donde la primera pérdida de peso del 7.7%, 8.5% y 9.4%, para la estopa limpia, deslignificada y TOCN, respectivamente, en un rango de temperatura entre 30 y 150 °C, se le atribuye a la vaporización y volatilización del agua, debido a la deshidratación de la celulosa presente en cada muestra (Chiau Yeng, Rahman, & Long, 2015). La siguiente pérdida de peso del 26.2% se asocia a la degradación de la hemicelulosa y es atribuida únicamente a la estopa limpia en el rango de temperatura de 270 °C a 340 °C; en cuanto a la degradación de la lignina se plantea que ocurre en un amplio rango de temperatura y que es el componente más difícil de descomponer entre la celulosa y la hemicelulosa (Manals-Cutiño, Penedo-Medina, & Giralt-Ortega, n.d.; Haiping Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007). El otro evento de degradación que se encuentra en los tres casos, en un rango de

temperatura de 200- 400 °C con pérdidas de peso del 72.8%, 64.9% y 57.9%, se atribuye a la despolimerización de la celulosa por el rompimiento de enlaces glucosídicos. La última pérdida de peso del 7.81%, 6.11% y 6.32% en el rango de temperatura de 400 °C a 598.4 °C se debe a reacciones adicionales ocurridas durante la deshidratación del carbón residual como la descarbonilación a CO, la descarboxilación a CO₂ o inclusive reacciones para formar otros productos gaseosos como H₂ y CH₄ (Jiang & Hsieh, 2013). En el Anexo D, se pueden observar las pérdidas de peso para cada muestra en % y mg con su respectivo rango de temperatura. También se incluye la masa residual de cada una.

En la Figura 32b se muestran las curvas termogravimétricas derivadas (DTG) para cada muestra. En estas se resaltan las temperaturas máximas de descomposición principalmente de la celulosa, siendo de 365.5 °C para la estopa limpia, 346.4 °C para la estopa deslignificada y de 291.8 °C para la suspensión de TOCN. La disminución en la temperatura de descomposición para la estopa deslignificada implica la eliminación de algunos componentes amorfos como la lignina y la hemicelulosa, ya que esto deja una mayor superficie de la celulosa expuesta al calentamiento. También puede atribuírsele a la presencia de fibras más pequeñas, lo que conduce a mayores áreas superficiales expuestas al calor (Jiang & Hsieh, 2013). En cuanto a la disminución de la estabilidad térmica en la suspensión de TOCN, puede explicarse por el efecto de los grupos carboxilato de sodio que son térmicamente inestables en las NFC, debido a la descarbonación de las unidades de anhidroglucuronato (Fukuzumi, Saito, Okita, & Isogai, 2010). El hombro presente en la estopa limpia a 291.2 °C hace referencia a la pérdida de la hemicelulosa, y el hombro presente en las nanofibras a 249.8 °C corresponde a la descomposición de grupos carboxilato de sodio presentes en la superficie de las NFC formados en la oxidación con TEMPO (Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018).

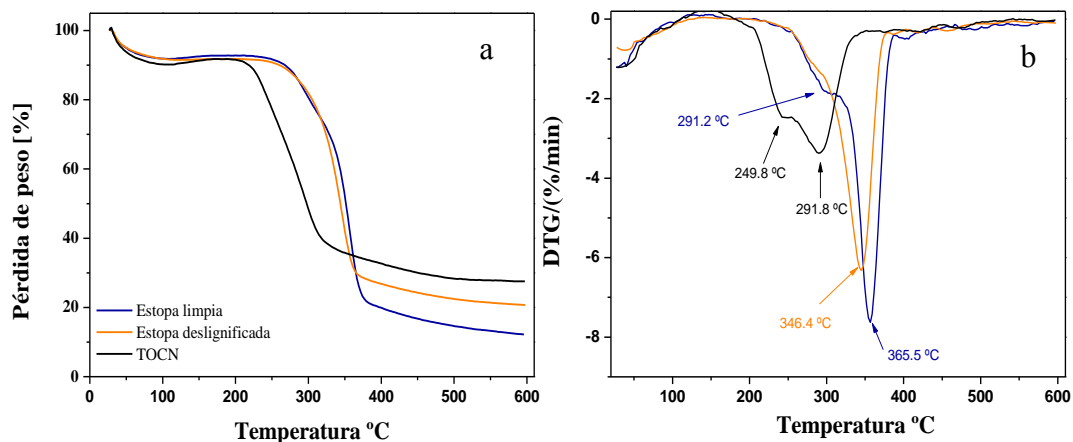


Figura 32. a) Curvas termogravimétricas b) Curvas termogravimétricas derivadas.

La Figura 33a muestra los termogramas de los hidrogeles obtenidos con las diferentes metodologías. Todas las muestras presentan un comportamiento térmico similar al de las nanofibras de celulosa presentando también tres etapas de degradación. El rango de temperatura de 200 °C - 400 °C es donde ocurre la mayor pérdida de peso que equivale a la degradación de celulosa. En el Anexo E se pueden observar las pérdidas de masa para cada hidrogel en % y mg con su respectivo rango de temperatura. También se incluye la masa residual de cada una, las cuales se asocian a las partículas de plata (Yongjian Xu, Leigang Zuo, Tao Lin, Jiayong Wang, 2014).

La Figura 33b presenta las curvas diferenciales termogravimétricas de los hidrogeles. En estas se distinguen dos picos, el primero se debió probablemente a unidades de anhidroglucoronato metálico y el segundo pico de máxima degradación corresponde a la celulosa (Cao, Ding, Yu, & Al-Deyab, 2013). Al comparar las temperaturas de degradación de la celulosa de los hidrogeles (338.1 °C y 329.8 °C) con respecto al pico de la celulosa en las nanofibras (298.1 °C), se puede observar que los picos de los hidrogeles se corren a temperaturas más altas, lo que sugiere que las AgNPs aumentan la estabilidad térmica de los bionanocompuestos (López-Carballo, Higuera,

Gavara, & Hernández-Muñoz, 2013). En el Anexo F se muestran los respectivos termogramas y derivadas de los hidrogeles.

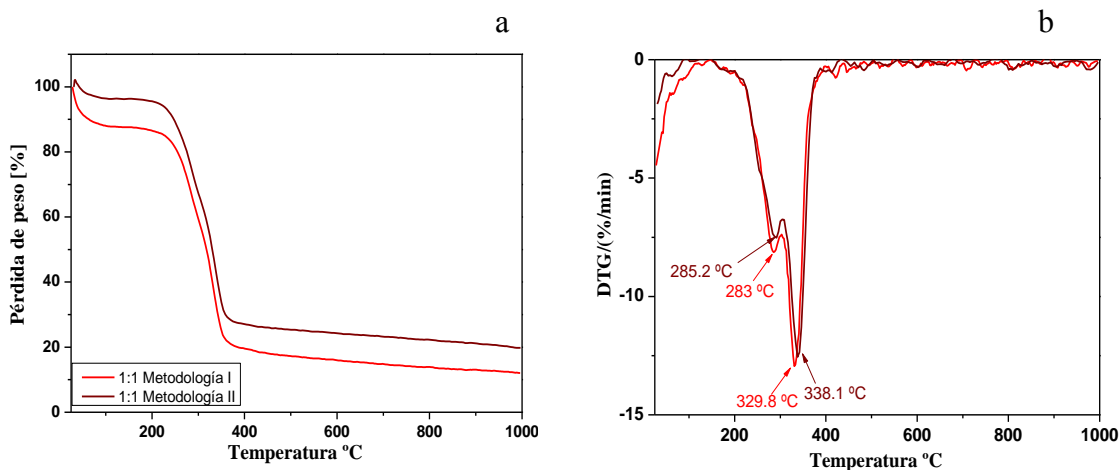


Figura 33. a) Curvas termogravimétricas b) Curvas termogravimétricas derivadas

6. Conclusiones

La estopa de fique, deslignificada a través de un pretratamiento con peróxido de hidrógeno en medio alcalino, se utilizó satisfactoriamente como material de partida para el aislamiento de nanocelulosa. Las imágenes SEM mostraron una disminución en el diámetro después del proceso de deslignificación. Los espectros FT-ITR indicaron la eliminación de las bandas asignadas a los grupos C=O presentes en las hemicelulosa y lignina y al enlace C-O-C del grupo arilo de la lignina. La eliminación de estos materiales amorfos también se evidenció por los índices de cristalinidad obtenidos, estopa limpia (60%) y estopa deslignificada (67%).

Se obtuvieron NFC mediante un tratamiento de oxidación con TEMPO, con un contenido de carboxilato de 1.6 mmol COOH/g celulosa y DO de 0.28, potencial Z de -73 mV, índice de cristalinidad de 67% y diámetros entre 19 - 80 nm.

Las NFC sirvieron como un soporte eficiente para la incorporación de especies metálicas y generación de bionanocompositos, en este caso, hidrogeles de NFC con AgNPs que caracterizados por las técnicas de FT-IR, SEM, UV-Vis y DLS, mostraron tanto la formación de complejos de metal-carboxilato posiblemente en la forma de puente bidentado como la presencia de AgNPs esféricas sobre las NFC con tamaños aproximados entre 15-80 nm.

Se comprobó que un exceso de AgNO₃ causa la agregación de las nanopartículas y no el aumento de su tamaño; esto indica que los grupos hidroxilos presentes en la celulosa tienen la capacidad de estabilizar nanopartículas metálicas y controlar su tamaño. Mediciones SEM, UV-Vis y DLS, demuestran, que aún en los aglomerados, las partículas individuales conservan su tamaño.

La disminución en los índices de cristalinidad de los hidrogeles con respecto a la suspensión de TOCN se debió al debilitamiento de los enlaces de hidrógeno presentes en la celulosa.

La incorporación de AgNPs sobre las NFC, aumentó la estabilidad térmica de los bionanocompositos, al incrementar las temperaturas de degradación de 291.8 °C para la suspensión de TOCN a 338.1 °C-329.8 para los hidrogeles.

El proceso de formación de los hidrogeles se dio espontáneamente, después de la adición de AgNO₃ gota a gota por las paredes laterales del recipiente a la suspensión de TOCN. Este proceso resultó ser eficiente en tiempo y rendimiento, y a diferencia de otros procesos reportados en la literatura constituye una reacción “*one pot*”.

7. Recomendaciones

Implementar las técnicas de Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie (SERS), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para la obtención de más señales en la huella dactilar que confirme la presencia de las AgNPs, para la determinación de las energías de plata reducida y los estados de oxidación en los que se encuentra la plata y para la determinación de la forma y el tamaño de las NPs en gran parte del interior de la muestra con alta magnificación.

Evaluar una cinética de reacción para estudiar los procesos de nucleación y crecimiento de las AgNPs.

Determinar las propiedades mecánicas de los hidrogeles mediante reología para de esta manera asignar aplicaciones específicas a los bionanocompositos.

Referencias Bibliográficas

- Aguilar, N. (2011). Efecto del almacenamiento de bagazo de caña en las propiedades físicas de celulosa grado papel. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, *XII*(1), 189–197.
- Amigó, V., Salvador, M.D., Sahuquillo, O., Llorens, R., Martí, F. (2008). *Valorización de residuos de fibras vegetales como refuerzo de plásticos industriales.*, 2, 1–4.
- Balboa, S. (2007). *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de alfa-hidroxicarboxilatos*. Univ Santiago de Compostela. Recuperado de: <https://books.google.com.co/books?id=aUZ5dzV8GN4C>
- Biondi, M., Borzacchiello, A., Mayol, L., & Ambrosio, L. (2015). Nanoparticle-Integrated Hydrogels as Multifunctional Composite Materials for Biomedical Applications. *Gels*, *1*(2), 162–178. <https://doi.org/10.3390/gels1020162>
- Borrás, J. (2006). *Enlace iónico*. Recuperado de: https://www.uv.es/~borrasj/ingenieria_web/temas/Tema_4/tema_4_enlace_ionico.pdf
- Browne, M. A. (2015). Sources and Pathways of Microplastics to Habitats. *Marine Anthropogenic Litter*, 1–447. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>
- Caipo, A. P. L. (2012). *Estudio y evaluación de la preparación de nanopapeles conductores con nano-filamentos de plata* (“Ag nanowires”), 1–43.
- Caló, E., & Khutoryanskiy, V. V. (2015). Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, *65*, 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- Cao, X., Ding, B., Yu, J., & Al-Deyab, S. S. (2013). In situ growth of silver nanoparticles on TEMPO-oxidized jute fibers by microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, *92*(1), 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.091>

- Castellanos, O. F., Torres, L. M., & Rojas, J. C. (2009). *Agenda prospectiva de investigación y desarrollo tecnológico para la cadena productiva de fique en Colombia* (Vol. 29). Bogotá.
- Castro, L., Guzman, C., & Escalante, H. (2014). *Digestión anaerobia de una biomasa lignocelulósica en Colombia: Bagazo de fique como caso de estudio*. Bogotá.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804–1811. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.040>
- Chiau Yeng, L., Rahman, A., & Long, S. (2015). *Thermal and flexural properties of regenerated cellulose (RC)/Poly(3-hydroxybutyrate) biocomposites*, 11, 67–72.
- Chitbanyong, K., Pitiphatharaworachot, S., Pisutpiched, S., Khantayanuwong, S., & Puangsin, B. (2018). *Characterization of Bamboo Nanocellulose Prepared by TEMPO-mediated Oxidation*, 13, 4440–4454.
- Cornejo, L. (2015). La revolución nanotecnológica en los nuevos materiales. Un reto tecnológico para el siglo XXI. *Universidad de Jaen*, 0–56. Recuperado de: http://www.nuevatecnologiasymateriales.com/wp-content/uploads/edd/2015/06/Revolucion_Nanotecnologica.pdf
- Costa, J. A. da, Júnior, José Edvan Marques, L. R. B. G., & Rocha, M. V. P. (2013). Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: Study of parameters. *Bioresource Technology*, 139, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.153>
- Davidson, T. C., Newman, R. H., & Ryan, M. J. (2004). Variations in the fibre repeat between samples of cellulose I from different sources. *Carbohydrate Research*, 339(18), 2889–2893. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.10.005>
- De Lamo Santamaría, B. (2015). *Obtención y caracterización de nanopartículas de oro a partir de mostos*, 157.
- Díaz, F. (2012). Introducción a los nanomateriales. *Lecturas de Ingeniería* 20, 79. Recuperado de: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Intr

- roduccion a los nanomateriales.pdf
- Dong, H., Snyder, J. F., Tran, D. T., & Leadore, J. L. (2013). Hydrogel, aerogel and film of cellulose nanofibrils functionalized with silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.041>
- Dong, H., Snyder, J. F., Williams, K. S., & Andzelm, J. W. (2013). Cation-induced hydrogels of cellulose nanofibrils with tunable moduli. *Biomacromolecules*, 14(9), 3338–3345. <https://doi.org/10.1021/bm400993f>
- Duchemin, B. (2017). Size, shape, orientation and crystallinity of cellulose I β by X-ray powder diffraction using a free spreadsheet program. *Cellulose*, 24(7), 2727–2741. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1318-6>
- Duque, D. (2011). *Optimización de los subproductos del Fique*. Recuperado de: https://repository.icesi.edu.co/biblioteca_digital/bitstream/10906/78814/1/105796.pdf
- Emam, H. E., Manian, A. P., Široká, B., Duelli, H., Redl, B., Pipal, A., & Bechtold, T. (2013). Treatments to impart antimicrobial activity to clothing and household cellulosic-textiles - Why “nano”-silver? *Journal of Cleaner Production*, 39, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.038>
- Emam, H. E., Mowafi, S., Mashaly, H. M., & Rehan, M. (2014). Production of antibacterial colored viscose fibers using in situ prepared spherical Ag nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 110, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.082>
- Espitia Sibaja, H. M. (2010). *Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polimeros termoplásticos*. Universidad Nacional de Colombia.
- Estrada, M. (2010). *Extracción y caracterización mecánica de las fibras de bambu (Guadua angustifolia) para su uso potencial como refuerzo de materiales compuestos*. Universidad de los Andes.
- Evanoff, D. D., & Chumanov, G. (2005). Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem*, 6(7), 1221–1231. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>

- Flores, C. (2014). Nanopartículas de plata con potenciales aplicaciones en materiales implantables: síntesis, caracterización fisicoquímica y actividad bactericida. *Tesis Doctoral. Universidad Nacional de La Plata.*, 1–233. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/34946/Documento_completo_Flores_-_Area_Química.pdf?sequence=1
- Flores, I. (2009). *Obtención de nanopartículas de SiO₂ y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes.* Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Forero, S. S. (1993). Evaluación del desempeño del pretratamiento con peróxido de hidrógeno sobre mezclas de biomásas lignocelulosicas (bagazo de caña panelera y hojarasca).
- Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., & Isogai, A. (2011). Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 579–583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.029>
- Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., & Isogai, A. (2010). Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1502–1508. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.015>
- García, C. P. (2015). *Obtención por hidrólisis ácida y caracterización de nanofibras de celulosa a partir del bagazo y la estopa de fique.* Universidad Industrial de Santander.
- García, M. (2012). Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales. *Universidad Politécnica de Valencia*, 323. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/16982>
- González, A. L., Noguez, C., Beránek, J., & Barnard, A. . (2014). Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles. <https://doi.org/10.1021/jp5018168>
- González del Campo, M. (2017). *Desarrollo de materiales biohíbridos funcionales mediante ensamblado de nanofibras de celulosa y sepiolita.* Universidad Autónoma de Madrid.
- Granados Castellanos, L. M. (2009). *Caracterización de la cadena de valor para la extracción de hecogenina a partir de jugo de fique en el departamento de Boyacá.* Universidad Javeriana.

- Guo, Q., Ghadiri, R., Weigel, T., Aumann, A., Gurevich, E. L., Esen, C., ... Ostendorf, A. (2014). Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites. *Polymers*, 6(7), 2037–2050. <https://doi.org/10.3390/polym6072037>
- Gutarra, J. T., Rueda, J., & Corzo, A. (2017). *Elaboración de nanopartículas de oro en hidrogeles termosensitivos*, 83(1), 78–90.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- He, F., Zhao, D., Liu, J., & Roberts, C. B. (2007). Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(1), 29–34. <https://doi.org/10.1021/ie0610896>
- Hernández, H. (2013). *Utilización de lignina de oleote de maíz como componente en películas base almidón*. Universidad Iberoamericana.
- Hollen, N., Saddler, J., & Langford, A. L. (2002). *Introducción a los textiles*. Limusa. Recuperado de: <https://books.google.com.co/books?id=uqgsPwAACAAJ>
- Ifuku, S., Tsuji, M., Morimoto, M., Saimoto, H., & Yano, H. (2009). Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 10(9), 2714–2717. <https://doi.org/10.1021/bm9006979>
- Isogai, A., Hänninen, T., Fujisawa, S., & Saito, T. (2018). Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Progress in Polymer Science*, 86, 122–148. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), 71–85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
- Jaimes, L. F. (2015). *Síntesis de un biocomposito de microfibrillas de celulosa, provenientes de bagazo/estopa de fique, y nanopartículas de óxido de zinc y estudio de sus propiedades antibacteriales*. Universidad Industrial de Santander. Recuperado

- de:<http://ezproxy.uis.edu.co:2082/eds/detail/detail?sid=e5308ddd-6849-4012-b0e0-5262106eda7a%40sessionmgr4006&vid=1&hid=4203&bdata=Jmxhbmc9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3D%3D#db=ers&AN=89316911>
- Jiang, F., & Hsieh, Y. Lo. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.022>
- John M. Gould. (1989). Alkaline peroxide treatment of agricultural byproducts, 2(19), 119–122. [https://doi.org/10.1016/j.\(73\)](https://doi.org/10.1016/j.(73))
- Kafy, A., Kim, H. C., Zhai, L., Kim, J. W., Hai, L. Van, Kang, T. J., & Kim, J. (2017). Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. *Scientific Reports*, 7(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3>
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1), 5–31. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>
- Kato, Y., Matsuo, R., & Isogai, A. (2003). Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, 51(1), 69–75. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00159-5)
- Knill, C. J., & Kennedy, J. F. (2003). Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*, 51(3), 281–300. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00183-2](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00183-2)
- Krishnaraj, S., Balamurugan, V., & Chandra, S. (2017). UV Visible spectroscopic analysis of green synthesized silver nanoparticles, 4(2), 676–679.
- Kumar, S., Gupta, R., Lee, Y. Y., & Gupta, R. B. (2010). Cellulose pretreatment in subcritical water: Effect of temperature on molecular structure and enzymatic reactivity. *Bioresource Technology*, 101(4), 1337–1347. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.035>
- Lahiji, R. R., Xu, X., Reifenberger, R., Raman, A., Rudie, A., & Moon, R. J. (2010). Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 26(6), 4480–4488. <https://doi.org/10.1021/la903111j>

- Lencina, M. M. S. (2013). *Síntesis y caracterización de hidrogeles de alginato y N-isopropilacrilamida para aplicaciones biomédicas*.
- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Lionetto, F., Del Sole, R., Canoletta, D., Vasapollo, G., & Maffezzoli, A. (2012). Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials*, 5(10), 1910–1922. <https://doi.org/10.3390/ma5101910>
- Liu, Z. T., Yang, Y., Zhang, L., Liu, Z. W., & Xiong, H. (2007). Study on the cationic modification and dyeing of ramie fiber. *Cellulose*, 14(4), 337–345. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9117-0>
- López-Carballo, G., Higuera, L., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2013). Silver ions release from antibacterial chitosan films containing in situ generated silver nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(1), 260–267. <https://doi.org/10.1021/jf304006y>
- Lozano, L; Romero, A; Urbina, J. (2013). *Manual prácticas del laboratorio I de química orgánica.*, 100.
- Lustosa, A. K. M. F., De Jesus Oliveira, A. C., Quelemes, P. V., Plácido, A., Da Silva, F. V., Oliveira, I. S., ... de Souza de Almeida Leite, J. R. (2017). In situ synthesis of silver nanoparticles in a hydrogel of carboxymethyl cellulose with phthalated-cashew gum as a promising antibacterial and healing agent. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(11). <https://doi.org/10.3390/ijms18112399>
- Mahendran, G., & Kumari, B. D. R. (2016). Biological activities of silver nanoparticles from *Nothapodytes nimmoniana*. *Food Science and Human Wellness*, 39(2), 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2016.10.001>
- Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (n.d.). Análisis Termogravimétrico Y Térmico Diferencial De Diferentes Biomazas Vegetales Thermogravimetric and Thermal Analysis Differential Different Vegetable Biomasses, 180–190. Recuperado de:<http://scielo.sld.cu/pdf/rtq/v31n2/rtq05211.pdf>

- Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1291–1299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>
- Marvin Chávez-Sifontes y Marcelo E. Domine. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15–46. https://doi.org/http://www.exeeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACII184-13-full.pdf
- Mekkawy, A. I., El-Mokhtar, M. A., Nafady, N. A., Yousef, N., Hamad, M., El-Shanawany, S. M., ... Elsabahy, M. (2017). In vitro and in vivo evaluation of biologically synthesized silver nanoparticles for topical applications: Effect of surface coating and loading into hydrogels. *International Journal of Nanomedicine*, 12, 759–777. <https://doi.org/10.2147/IJN.S124294>
- Mina, J. (2012). Physico-mechanical characterization of thermoplastic cassava starch (TPS) and interfacial analysis with fique fibers. *Bioteconología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10, 99–109.
- Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., & Daneault, C. (2012). Production of nanocellulose from native cellulose - Various options utilizing ultrasound. *BioResources*, 7(1), 422–435.
- Molera, J., Pradell, T., Farjas, J., Roura, P., Sureda, M., Alberch, X., & Burch, J. (2005). La cerámica dorada del mas llorens de salt. In *Avances en Arqueometría* (pp. 109–120). España.
- Morales, J., Morán, J., Quintana, M., & Estrada, W. (2009). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 75(2), 177–184.
- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149–159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
- Moriana, R., Vilaplana, F., & Ek, M. (2015). Forest residues as renewable resources for bio-based polymeric materials and bioenergy: chemical composition, structure and thermal properties. *Cellulose*, 22(5), 3409–3423. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0738-4>

- Morones, R. (2010). Historia de la plata : su impacto en las antiguas civilizaciones y la sociedad moderna. *Revista Digital Universitaria*, 11(7), 1–9.
- Mulfinger, L., Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. a., & Boritz, C. (2007). Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, 84(2), 322–325. <https://doi.org/10.1021/ed084p322>
- Murali, Y., Mohana, K., Sambasivudu, K., Singh, S., & Sreedhar, B. (2007). Preparation of Acacia-Stabilized Silver Nanoparticles: A green approach. *Applied Polymer Science*, 106, 3375–3381. <https://doi.org/10.1002/app.26979>
- Navarro, A. J. V. (2011). *Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares*. Universidad de Córdoba.
- Okita, Y., Saito, T., & Isogai, A. (2010). Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 11(6), 1696–1700. <https://doi.org/10.1021/bm100214b>
- Ouchi, A. (2008). Efficient total halogen-free photochemical bleaching of kraft pulps using alkaline hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200(2–3), 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.09.006>
- Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Exploring the composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25(1), 151–165. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1599-9>
- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>
- Ovalle, S. (2012). *Síntesis verde de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique*. Universidad Industrial de Santander.
- Pal, S., Nisi, R., Stoppa, M., & Licciulli, A. (2017). Silver-Functionalized Bacterial Cellulose as Antibacterial Membrane for Wound-Healing Applications. *ACS Omega*, 2(7), 3632–3639. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00442>

- Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2015). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Journal of Biological Chemistry*, 290(42), 1712–1720. <https://doi.org/10.1128/AEM.02218-06>
- Peinado, J. E., Ospina, L. F., Rodríguez, L., Miller, J., Carvajal, C., & Negrete, R. (2006). *Guía ambiental del subsector fiquero* (Segunda ed, Vol. 21). Bogotá.
- Pereira, P. H. F., Rosa, M. de F., Cioffi, M. O. H., Benini, K. C. C. de C., Milanese, A. C., Voorwald, H. J. C., ... Mulinari, D. R. (2015). Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, 25(1), 9–22. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1722>
- Perez Mejia, J. A. (1974). *El fique su taxonomía cultivo y tecnología* (2. ed.). Medellín.
- Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., & Le, T. M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>
- Praveenkumara J, Sunder Raj N, Chandan H R, Srivathsa Marathe, M. P. (2018). Natural fibers and its composites for engineering applications: An Overview. *Natural Resources*, 06(01), 108–114. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73011>
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Yong, T., & Ramaseshan, R. (2006). Electrospun nano fibers : solving global issues. *Materials Today*, 9(3), 40–50.
- Robles, R. (2002). *Producción de Oleaginosas y Textiles*. Editorial Limusa S.A. De C.V. Recuperado de:<https://books.google.com.co/books?id=uX2CIICKkR8C>
- Rodríguez, S. (2007). *Obtención de nanopartículas y nano-ordenamientos metálicos empleando la química de compuestos de inclusión*. Universidad de Chile.
- Rohaizu, R., & Wanrosli, W. D. (2017). Sono-assisted TEMPO oxidation of oil palm lignocellulosic biomass for isolation of nanocrystalline cellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 631–639. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.040>

- Rojas, L. (2011). *Evaluación de pretratamientos biológicos y térmicos previos a la hidrólisis enzimática de fibra prensada de palma , para la producción de azúcares fermentables*, 115.
- Rubio, M. S. (2016). *Aplicación Combinada de Sonicación y Aceites Esenciales en la Conservación de Zumos Naturales de Fruta*.
- Saito, T., & Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5(5), 1983–1989. <https://doi.org/10.1021/bm0497769>
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485–2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687–1691. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Sanjay, M. R., Arpitha, G. R., Naik, L. L., Gopalakrishna, K., & Yogesha, B. (2016). Applications of Natural Fibers and Its Composites : An Overview. *Journal Natural Resources*, 7, 108–114. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73011>
- Saval, S. (2012). *Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro*. *Biomass and Bioenergy* (Vol. 26). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.005>
- Sèbe, G., Ham-Pichavant, F., Ibarboure, E., Koffi, A. L. C., & Tingaut, P. (2012). Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose i substrates. *Biomacromolecules*, 13(2), 570–578. <https://doi.org/10.1021/bm201777j>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & 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(10), 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Selig, M. J., Vinzant, T. B., Himmel, M. E., & Decker, S. R. (2009). The effect of lignin removal by alkaline peroxide pretreatment on the susceptibility of corn stover to purified cellulolytic

- and xylanolytic enzymes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 155(1–3), 397–406. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8511-x>
- Shateri Khalil-Abad, M., Yazdanshenas, M. E., & Nateghi, M. R. (2009). Effect of cationization on adsorption of silver nanoparticles on cotton surfaces and its antibacterial activity. *Cellulose*, 16(6), 1147–1157. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9351-8>
- Shaw, R. (2014). Dynamic Light Scattering Training Achieving reliable nano particle sizing. *Dynamic Light Scattering Training: Achieving Reliable Nano Particle Sizing*, Accessed 2(Malvern), Recuperado de: <http://149.171.168.221/partcat/wp->
- Shishir V. Kumar, Adarsh P. Bafana, Prasad Pawar, Ashiqur Rahman, S. A. D. & C. S. J. (2018). *High conversion synthesis of menor 10 nm starch-stabilized silver nanoparticles using microwave technology.pdf*. Recuperado de:<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23480-6>
- Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., & Rubira, A. F. (2009). Aplicações De Fibras Lignocelulósicas Na Química De Polímeros E Em Compósitos. *Química Nova*, 32(3), 661–671. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300005>
- Sogai, B. A. I. (2018). *Review Development of completely dispersed cellulose nano fi bers*, 94(4), 161–179.
- Soto-Quintero, A., Romo-Uribe, Á., Bermúdez-Morales, V., Quijada-Garrido, I., & Guarrotxena, N. (2017). 3D-Hydrogel Based Polymeric Nanoreactors for Silver Nano-Antimicrobial Composites Generation. *Nanomaterials*, 7(8), 209. <https://doi.org/10.3390/nano7080209>
- Soto, D., & Oliva, H. (2012). Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(2), 154–175.
- Su, Y., Du, R., Guo, H., Cao, M., Wu, Q., Su, R., ... He, Z. (2015). Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. *Food and Bioproducts Processing*, 94(February), 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.04.001>
- Sun, R. C., Fang, J. M., & Tomkinson, J. (2000). Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*, 12(2), 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00039-X)

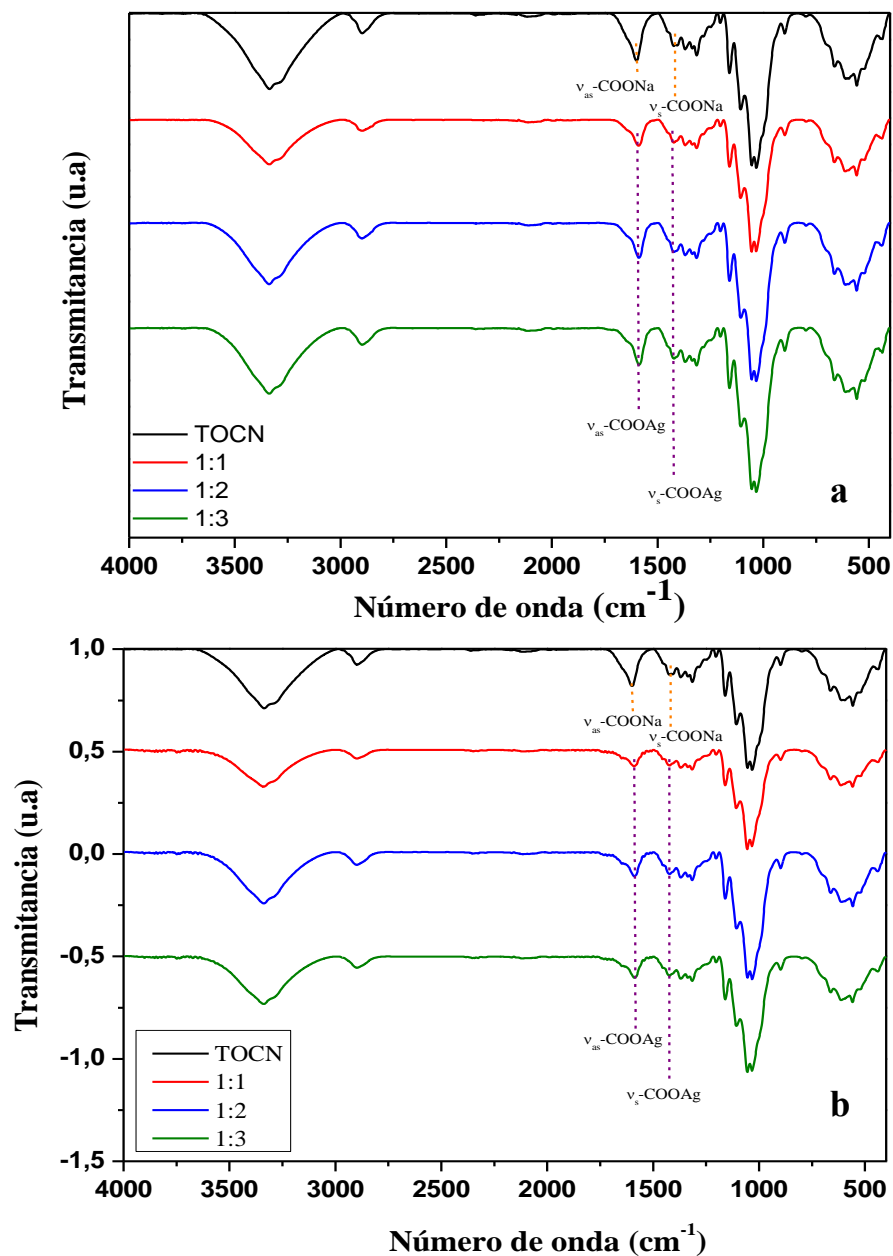
- Takeuchi, N. (2004). *Nanociencia y nanotecnología: la construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. México, D.F., MX: FCE - Fondo de Cultura Económica. Recuperado de:<http://site.ebrary.com/lib/bibliouissp/docDetail.action?docID=10417901>
- Thoniyot, P., Tan, M. J., Karim, A. A., Young, D. J., & Loh, X. J. (2015). Nanoparticle–Hydrogel Composites: Concept, Design, and Applications of These Promising, Multi-Functional Materials. *Advanced Science*, 2(1–2), 1–13. <https://doi.org/10.1002/advs.201400010>
- Ticoalu, A., Aravinthan, T., & Cardona, F. (2010). A review of current development in natural fiber composites for structural and infrastructure applications. *Southern Region Engineering Conference, 11–12(November)*, 1–5.
- Uznanski, P., Zakrzewska, J., Favier, F., Kazmierski, S., & Bryszewska, E. (2017). Synthesis and characterization of silver nanoparticles from (bis)alkylamine silver carboxylate precursors. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(3). <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3827-5>
- Wang, N., Hu, B., & Chen, M. (2015). Preparation and characterization of silver chloride nanoparticles as an antibacterial agent. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6.
- Yakout, S. M., & Mostafa, A. A. (2015). A novel green synthesis of silver nanoparticles using soluble starch and its antibacterial activity. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 8(3), 3538–3544.
- Yang, H. (2011). Investigation and characterization of oxidized cellulose and cellulose nanofiber films, (August). Recuperado de:http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1457434709529~544
- Yang, H., Ren, Y. yu, Wang, T., & Wang, C. (2016). Preparation and antibacterial activities of Ag/Ag+/Ag3+nanoparticle composites made by pomegranate (*Punica granatum*) rind extract. *Results in Physics*, 6, 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.05.012>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

- Yongjian Xu, Leigang Zuo, Tao Lin, Jiayong Wang, X. Y. (2014). Preparation and Characterization of Cellulose/Ag Nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 101–113. <https://doi.org/10.1002/pc>
- Yu, H., Xu, X., Chen, X., Lu, T., Zhang, P., & Jing, X. (2007). Preparation and antibacterial effects of PVA-PVP hydrogels containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 125–133. <https://doi.org/10.1002/app.24835>
- Yulianto, M., Marzuki, A., & Suryanti, V. (2017). Fabrication and characterization planar waveguides of Na⁺-Ag⁺/K⁺ by ion exchange and prism coupler. *Applied Optics*, 1868. <https://doi.org/10.1063/1.4995170>
- Zander, N. E., Dong, H., Steele, J., & Grant, J. T. (2014). Metal cation cross-linked nanocellulose hydrogels as tissue engineering substrates. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(21), 18502–18510. <https://doi.org/10.1021/am506007z>
- Zapata, L. Y. J. (2009). *Evaluación Del Jugo De Figue Como Aditivo Oclisor De Aire Y Su Influencia En La Durabilidad Y Resistencia Del Concreto*. Universidad Nacional de Colombia.
- Zhai, L., Kim, J. W., Lee, J., & Kim, J. (2017). Mechanical characterization of cellulose single nanofiber by atomic force microscopy. *Nanosensors, Biosensors*, 10167, 101671K. <https://doi.org/10.1117/12.2259856>

Apéndices

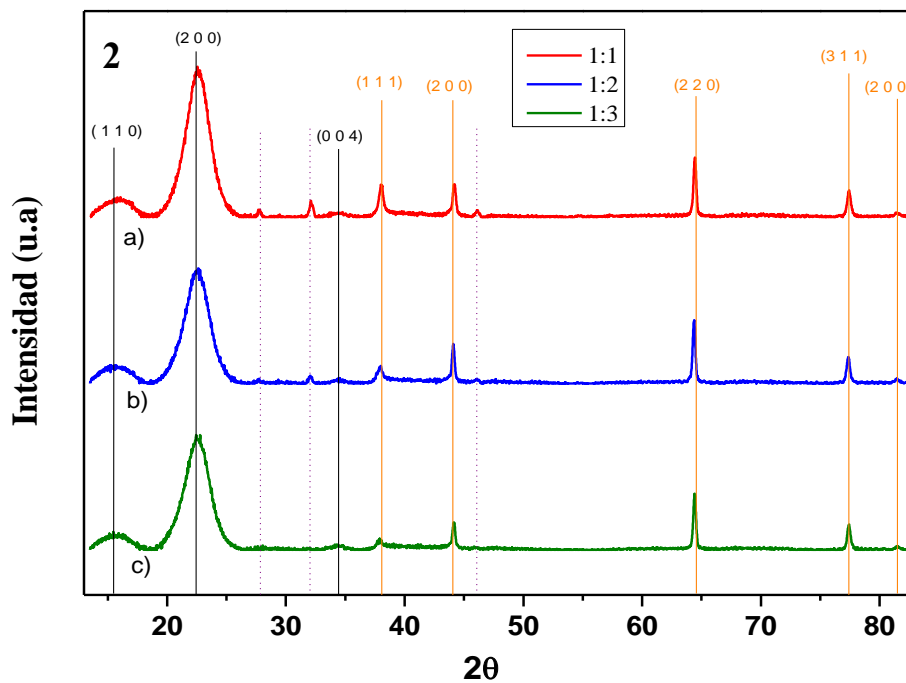
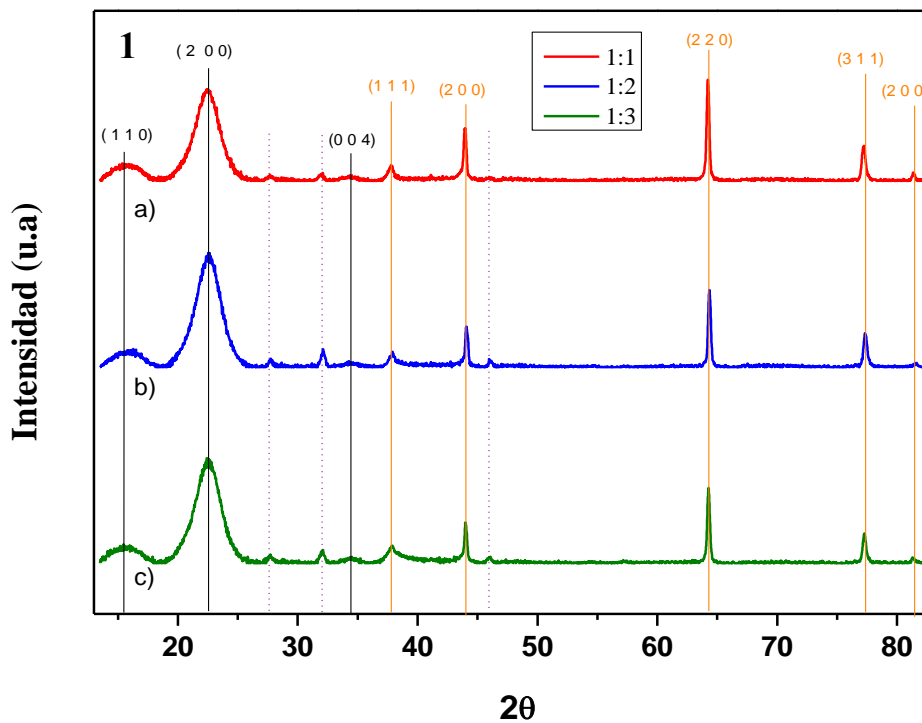
Apéndice A. Comparación de espectros FT-IR. TOCN y relaciones molares COOH:AgNO₃

a) Metodología I b) Metodología II.



Apéndice B. Difractogramas de los hidrogeles a las diferentes relaciones molares

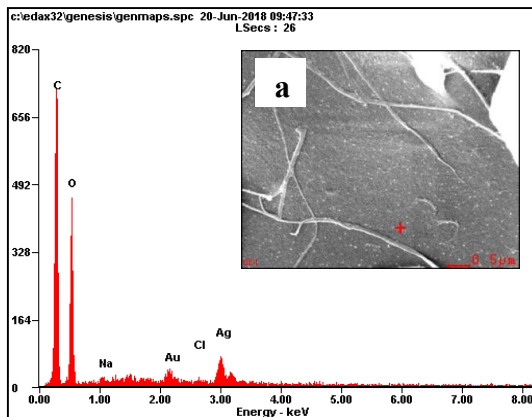
COOH:AgNO₃. 1) Metodología I 2) Metodología II.



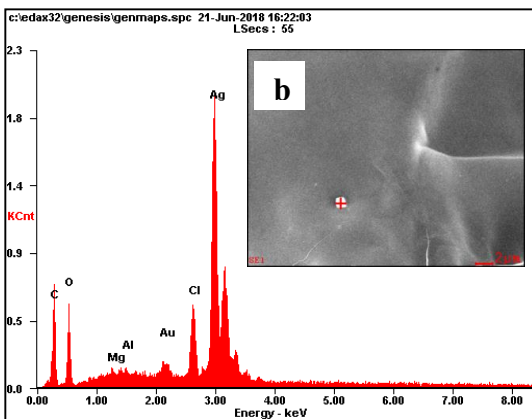
Apéndice C. Composiciones elementales y espectros EDS de los hidrogeles sintetizados a diferentes relaciones molares de COOH:AgNO₃. a) 1:1 b) 1:2 c) 1:3

Metodología I

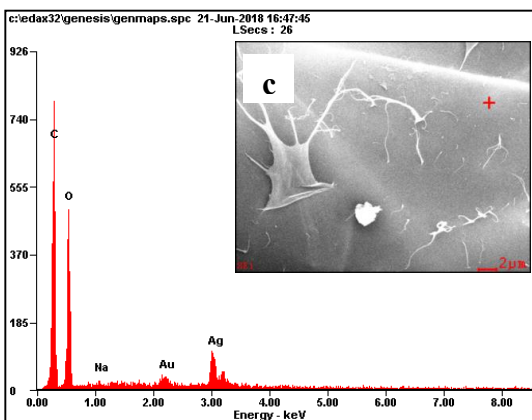
Elemento	Wt%
<i>CK</i>	42.95
<i>OK</i>	38.64
<i>NaK</i>	00.91
<i>AuM</i>	05.13
<i>ClK</i>	00.73
<i>AgL</i>	11.64



Elemento	Wt%
<i>CK</i>	09.60
<i>OK</i>	13.01
<i>MgK</i>	00.73
<i>AlK</i>	00.67
<i>AuM</i>	03.34
<i>ClK</i>	04.96
<i>AgL</i>	67.68

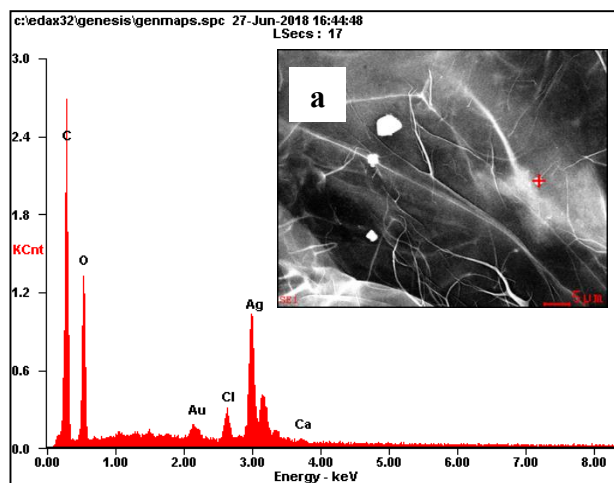


Elemento	Wt%
<i>CK</i>	37.56
<i>OK</i>	40.56
<i>NaK</i>	00.78
<i>AuM</i>	04.47
<i>AgL</i>	16.63

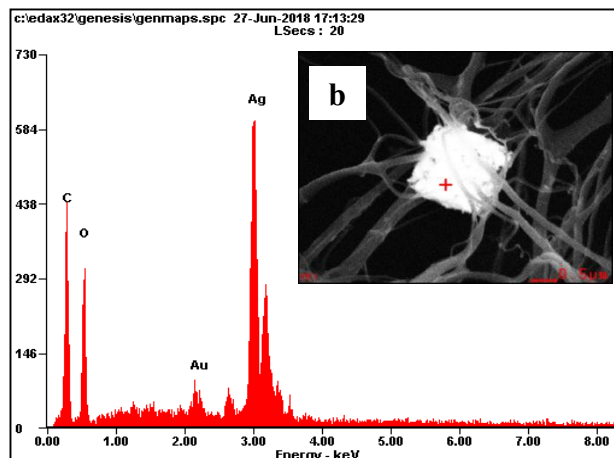


Metodología II

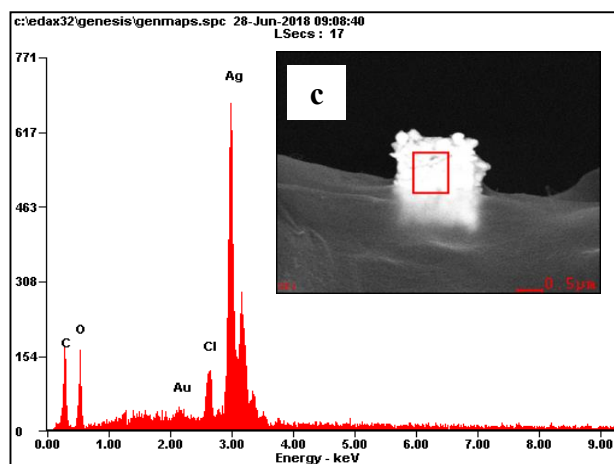
Elemento	Wt%
<i>CK</i>	31.61
<i>OK</i>	28.22
<i>AuM</i>	03.34
<i>ClK</i>	02.21
<i>AgL</i>	34.52
<i>CaK</i>	00.09



Elemento	Wt%
<i>CK</i>	13.42
<i>OK</i>	22.54
<i>AuM</i>	03.97
<i>AgL</i>	60.07



Elemento	Wt%
<i>CK</i>	07.30
<i>OK</i>	12.58
<i>AuM</i>	03.21
<i>ClK</i>	03.61
<i>AgL</i>	73.30



Apéndice D. Datos termogravimétricos. Pérdidas de peso para la estopa limpia, deslignificada y TOCN.

Muestra	Etapa I		Etapa II		Etapa III		Etapa IV		Masa residual	
	30 °C -150 °C		200 °C -400 °C		270 °C -340 °C		400 °C -598.4 °C			
	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg
Estopa limpia	7.7	0.50	72.8	4.73	26.2	1.71	7.81	0.51	12.1	0.79
Estopa deslignificada	8.5	1.14	64.9	8.70			6.11	0.82	20.7	2.77
Nanofibras	9.4	0.48	57.9	2.94			6.32	0.32	27.5	1.40

Apéndice E. Datos termogravimétricos. Pérdidas de peso para los hidrogeles.

	Muestra	Etapa I		Etapa II		Etapa III		Masa residual	
		32 °C	-150 °C	200 °C	-400 °C	400 °C	-997 °C	%	mg
Metodología I	1:1	9.77	0.25	66.96	1.68	7.46	0.19	12.12	0.30
	1:2	9.24	0.15	67.65	1.10	6.36	0.10	14.01	0.23
	1:3	11.01	0.37	71.10	2.38	13.36	0.45	0.68	0.02
Metodología II	1:1	5.50	0.14	68.47	1.70	7.28	0.18	19.80	0.49
	1:2	9.18	0.31	69.66	2.34	5.55	0.19	12.27	0.41
	1:3	9.66	0.26	70.29	1.91	5.64	0.15	10.45	0.28

Apéndice F. Curvas termogravimétricas con sus respectivas derivadas. a) Metodología I. b)

Metodología II.

