



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

EFFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO FÉRRICO INCORPORADAS
VÍA IN SITU, EN LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS
DE NANOCELULOSA

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Araceli Guadalupe Gómez Rojas
G15071688
1086146

Director de Tesis
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Co-director de Tesis
Dr. Luis Alejandro Macclesh del Pino Pérez.

Cd. Madero, Tamaulipas

Octubre de 2022

Ciudad Madero, Tamaulipas, **12/septiembre/2022**

OFICIO No.: U.124/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE
TESIS

C. ARACELI GUADALUPE GÓMEZ ROJAS
No. DE CONTROL G15071688
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO FÉRRICO INCORPORADAS VÍA IN SITU, EN LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS DE NANOCELULOSA”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR.	LUIS ALEJANDRO MACCLESH DEL PINO PÉREZ
VOCAL:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR:	DR.	LUIS ALEJANDRO MACCLESH DEL PINO PÉREZ

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

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"



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



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios que ha estado conmigo hasta el día de hoy llenándome de bendiciones y guiando en el camino para sobrellevar cada uno de los obstáculos.

Le doy gracias a mi familia que me ha apoyado durante esta etapa de mi vida, a mis padres que me han apoyado y aconsejado en cada paso que he dado, a mis hermanas que siempre han estado cuando las necesito y a mi novio que siempre me escucha y me anima en todos mis proyectos.

Gracias a la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda por su confianza, apoyo y consejo a lo largo de este proceso, ya que ha sido una guía en mi formación como investigadora. Le agradezco por su calidez humana y por su gran compromiso en este proyecto.

Gracias al Dr. Luis Alejandro Maccllesh del Pino Perez por su apoyo, consejos y recomendaciones que me guiaron durante este proceso. Mi agradecimiento más sincero. Al Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar que me ha aconsejado en este proceso y ha sido un excelente maestro que comparte sin reserva su conocimiento y experiencia.

Gracias a mis compañeros Veronica, Cintya, Azrael, Michelle, Jair y Eric por acompañarme en este proceso y por los momentos divertidos que pase a su lado.

RESUMEN

El desarrollo de materiales a base de nanocelulosa se ha investigado en los últimos años con el fin de ampliar el uso de marices orgánicas y sustituir materiales poliméricos sintéticos. Su interés se debe principalmente su abundancia, biodegradación y sus propiedades físico-químicas. La nanocelulosa ha demostrado ser un material versátil, y algunas de sus principales aplicaciones se han desarrollado en el área de la electroquímica.

En el presente trabajo se sintetizaron películas, por el método de casting, a base de nanocelulosa y hierro, con el fin de determinar la influencia del hierro en una matriz de nanocelulosa y conocer las propiedades electroquímicas que posee el material. La cantidad de nanocelulosa fue constante, variando únicamente la concentración de hierro en 5 cantidades: 1, 2.5, 5, 7.5 y 10% w/w. La preparación se hizo por oxidación mediada por TEMPO agregando *in situ* las nanopartículas de hierro oxidadas, las soluciones se dejaron secando por 3 días a temperatura ambiente para la formación de las películas. La caracterización mediante técnicas de Infrarrojos por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, titulación conductimétrica, difracción de luz dinámica, espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Voltamperometría cíclica de los materiales permitió establecer una relación estructura-propiedades-desempeño entre la nanocelulosa y las nanopartículas de hierro oxidadas, así mismo, se utilizó esta técnica para desarrollar la oxidación del plomo por un medio electroquímico. De manera general, la novedad del método de síntesis contribuye en el estudio de la nanocelulosa para su aplicación en el área electroquímica.

INDICE

Introducción	1
CAPITULO I.- MARCO TEORICO.....	3
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Celulosa.....	6
1.2.1 Estructura de la celulosa	7
1.3 Nanocelulosa	9
1.3.1 Métodos de obtención.....	10
1.3.2 Aplicaciones.....	12
1.4 Nanopartículas de óxido férrico (NP Fe₂O₃).....	15
CAPITULO II.- METODOLOGÍA.....	18
2.1 Materiales.....	18
2.2 Procedimiento de formación de películas	18
2.2.1 Preparación de la solución de nanocelulosa.....	18
2.2.2 Formación de películas por vía casting.....	19
2.3 Diseño de experimentos	19
2.4 Técnicas de caracterización	20
2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	20
2.4.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	21
2.4.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)	22
2.4.4 Microscopio óptico	23

2.4.5	Titulación conductimétrica	24
2.4.6	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	27
2.4.7	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	29
2.4.8	Caracterización electroquímica	30
2.4.9	Prueba de aplicación: Cuantificación de plomo.....	31
<i>CAPITULO III.- RESULTADOS</i>		33
3.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	34
3.2	Análisis Termogravimétrico	36
3.3	Difracción de luz dinámica (DLS)	40
3.4	Microscopio óptico	41
3.5	Titulación conductimétrica.....	42
3.6	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	43
3.7	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	47
3.8	Caracterización electroquímica	53
3.9	Prueba de aplicación: Cuantificación de plomo.....	56
<i>CAPITULO IV.- CONCLUSIONES</i>		59
<i>REFERENCIAS.....</i>		62

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS NIVELES DE LA ESTRUCTURA DE LA CELULOSA DONDE (I) LOS POLÍMEROS DE CELULOSA SE AGREGAN FORMANDO (II) MICROFIBRILLAS, LARGOS FARDOS DE MOLÉCULAS DE CELULOSA ESTABILIZADAS MEDIANTE PUENTES DE HIDRÓGENO. LA UNIÓN DE MICROFIBRILLAS FORMA UNA (III) MACROFIBRILLA, LAS CUALES ESTÁN ORIENTADAS EN VARIOS ESTRATOS DE LA PARED CELULAR (IV). ^[2]	7
FIGURA 2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA CELULOSA (N=GRADO DE POLIMERIZACIÓN) ^[11]	7
FIGURA 3 PRODUCCIÓN DE NANOCELULOSA CELULOSA A NIVEL LABORATORIO ^[17]	11
FIGURA 4 FORMACIÓN DE PELÍCULAS POR VÍA CASTING	19
FIGURA 5 EQUIPO TGA-DSC.....	21
FIGURA 6 EQUIPO FTIR	22
FIGURA 7 EQUIPO DE DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS).....	23
FIGURA 8 MICROSCOPIO ÓPTICO	24
FIGURA 9 CURVA DE TITULACIÓN CONDUCTIMÉTRICA	25
FIGURA 10 EQUIPO PARA LA TITULACIÓN CONDUCTIMÉTRICA	27
FIGURA 11 GRÁFICO TUAC PARA LA OBTENCIÓN DE LOS VALORES DEL BAND GAP	28
FIGURA 12 EQUIPO PARA LA ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	30
FIGURA 13 POTENCIOSTATO	32
FIGURA 14 SOLUCIONES DE NANOCELULOSA A DIFERENTES CONCENTRACIONES	33
FIGURA 15 PELÍCULAS DE CN-Fe CON A) 1% w/w DE Fe, B) 2.5% w/w DE Fe, C) 5% w/w DE Fe, D) 7.5% w/w DE Fe, D) 10% w/w DE Fe.	34
FIGURA 16 ESPECTRO FTIR DE LAS PELÍCULAS DE NANOCELULOSA CON OXIDO DE FIERRO	35
FIGURA 17 ESPECTRO FTIR DE LAS PELÍCULAS DE NANOCELULOSA CON OXIDO DE FIERRO	36
FIGURA 18 CURVAS TGA Y DG DEL A-CELULOSA	37
FIGURA 19 TERMOGRAMA TGA DE PELÍCULAS DE NANOCELULOSA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Fe.....	39
FIGURA 20 TERMOGRAMA DTG DE PELÍCULAS DE NANOCELULOSA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Fe.....	39
FIGURA 21 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE A) CN A-CELULOSA; B) CN-Fe 5%; Y C) CN-Fe 10%.....	41

FIGURA 22 IMÁGENES DEL MICROSCOPIO ÓPTICO CON LUZ POLARIZADA A 100 MM, DE LAS PELÍCULAS CN-Fe CON A) 1% W/W DE Fe, B) 2.5% W/W DE Fe, C) 5% W/W DE Fe, D) 7.5% W/W DE Fe Y E) 10% W/W DE Fe.	42
FIGURA 23 CURVA DE TITULACIÓN CONDUCTIMÉTRICA.	43
FIGURA 24 ESPECTROS DE ABSORCIÓN UV-VIS, MODALIDAD DE REFLECTANCIA DIFUSA, EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA PARA LAS PELÍCULAS DE CN-Fe CON CONCENTRACIONES A) 1% DE Fe B) 2.5% DE Fe C) 5% DE Fe D) 7.5% DE Fe Y E) 10% DE Fe.	46
FIGURA 25 DIAGRAMA DE NYQUIST DE SISTEMAS A) Cu/CNF-KOH/Cu B) Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu c) Cu/CN-Fe 2.5% - KOH/Cu d) Cu/CN-Fe 5% - KOH/Cu e) Cu/CN-Fe 7.5% - KOH/Cu f) Cu/CN-Fe 10% - KOH/Cu	49
FIGURA 26 DIAGRAMA DE BODE DE SISTEMAS A) Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu B) Cu/CN-Fe 2.5% - KOH/Cu c) Cu/CN-Fe 5% - KOH/Cu d) Cu/CN-Fe 7.5% - KOH/Cu e) Cu/CN-Fe 10% - KOH/Cu	51
FIGURA 27 CIRCUITO EQUIVALENTE DE RANDLE.....	51
FIGURA 28 VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO DE UN ELECTRODO CARBONO Y ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON CN-Fe (C/CN-Fe) EN SUS DIFERENTES PORCENTAJES DE FIERRO 1%, 2.5%, 5%, 7.5% Y 10%, UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE BUFFER PH 4.2.	54
FIGURA 29 VOLTAMPEROGRAMA CÍCLICO DE UN ELECTRODO CARBONO Y ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON CN-Fe (C/CN-Fe) EN SUS DIFERENTES PORCENTAJES DE FIERRO 1%, 2.5%, 5%, 7.5% Y 10%, UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE BUFFER CON 100 MG/L DE Pb.	55
FIGURA 30 OPTIMIZACIÓN DEL PARÁMETRO EXPERIMENTAL DEL POTENCIAL DE DEPOSICIÓN DEL ELECTRODO C/CN-Fe 5%.	56
FIGURA 31 RESPUESTA DE DPV SOBRE EL ELECTRODO C/CN-Fe 5% PARA LA DETECCIÓN DE (A) Pb(II) EN UN RANGO DE CONCENTRACIÓN DE 0.2 mM AL 1.2 mM (B) CURVA DE CALIBRACIÓN DE LOS PICOS DE CORRIENTE DEL Pb(II).....	57

Introducción

Hoy en día la síntesis de biopolímeros en distintas aplicaciones se ha vuelto primordial en las investigaciones, buscando reducir la contaminación generada con los materiales no biodegradables. A sí mismo, se pretende aprovechar los desechos que se producen debido a un gran consumo de ciertos frutos.

La celulosa es uno de los principales biopolímeros que se han investigado debido a su abundancia al ser producida por las plantas y otros organismos como bacterias y tunicados. Este biopolímero ha tenido avances en distintas aplicaciones en la industria papelera, industria petroquímica, como material de construcción en componentes eléctricos, cosméticos, entre muchos otros.

Gracias a su estudio se han encontrado propiedades de interés en diferentes tamaños. En el caso de la nanocelulosa se ha mostrado recientemente como un área de oportunidad para distintas aplicaciones debido a su estructura. Se han encontrado resultados favorables para aplicaciones en el campo médico en el caso de implantes o administración de fármacos. También eliminación de iones de metales pesados de las aguas residuales sensores, supercapacitores, celdas, entre otros.

En ocasiones la nanocelulosa suele ser reforzada con algún otro material con el fin de potenciar sus propiedades, llegando a ser usados todo tipo de materiales desde otros polímeros como el polipirrol, hasta metales como nanocables de plata, nanopartículas de óxido de hierro.

Por lo que en este proyecto se pretende sintetizar un material a base de nanocelulosa con nanopartículas de óxido de hierro vía in situ y variando la concentración de hierro estudiar sus

posibles propiedades electroquímicas con el fin de encontrar aplicaciones donde pueda sustituir el uso de algún polímero sintético.

El material es caracterizado mediante diferentes técnicas como y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier(FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), análisis de voltamperometría cíclica (CV) y dispersión de luz dinámica (DLS). Identificando mediante estas técnicas, la presencia de los grupos funcionales, promedio y distribución de tamaño de partículas, degradación térmica inicial, porcentaje de residuos a 600 °C, oxidación electroquímica de la solución y detección de solutos electroactivos.

CAPITULO I.- MARCO TEORICO

1.1 Antecedentes

Se ha investigado la síntesis del alfa-óxido férrico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mesoporoso con base en el método sol-gel utilizando nanocristales de celulosa (CNC) como plantilla. Las muestras se caracterizaron por SEM, TEM, difracción de Rayos X (DRX) y adsorción de N_2 . Los resultados indicaron que las muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesoporosas con un diámetro de poro predominante de 17.3 nm se prepararon con éxito. El tamaño cristalino de las muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue de aproximadamente 57 nm y el área de superficie específica fue de $47.26 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mesoporoso preparada con CNC como plantilla mostró una mejor actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno (MB) en comparación con la muestra preparada sin CNC. [28]

Se desarrolló un papel de nanofibras ópticamente transparente que contenía nanocables de plata mostrando una alta conductividad eléctrica y manteniendo una alta transparencia y el bajo peso del papel de nanofibras transparente original. Demostraron algunas aplicaciones para dispositivos electrónicos ligeros y portátiles. El papel de nanofibras conductoras transparentes mostró una alta durabilidad eléctrica en repetidas pruebas de plegado, debido a la doble ventaja de la afinidad hidrófila entre los nanocables de celulosa y plata y el entrelazamiento entre las nanofibras de celulosa y los nanocables de plata. Su transparencia óptica y conductividad eléctrica eran tan altas como las del vidrio ITO (Indium Tin Oxide u Óxido de indio y estaño). Por lo tanto, utilizando este papel transparente conductor, se produjeron celdas solares orgánicas que lograron una conversión de energía del 3.2%, que fue tan alta como la de las celdas solares basadas en ITO.

[26]

También se han obtenido CNC de *Typha domingensis* (una macrófita invasora) recolectada de lagunas y humedales en Altamira, México. La extracción de celulosa se realizó mediante un tratamiento con Hidróxido de sodio (NaOH) acuoso en un lote reactor seguido de blanqueo con Hipoclorito de sodio (NaClO) y posterior hidrólisis con ácido sulfúrico. La cristalinidad de las fibras de celulosa aisladas de *Typha domingensis* aumentó del 29% (fibras no tratadas) al 73% y el inicio de la degradación térmica aumentó de 246°C hasta 312°C antes y después del blanqueamiento. Los CNC aislados de esta planta muestran valores medios de 20 nm de diámetro y 190 nm de longitud. Micrografías de las fibras de *Typha domingensis* y la celulosa aislada y blanqueada indicaron la eliminación de hemicelulosa, lignina y ceras de las fibras. [15]

Se ha realizado la unión in situ de nanopartículas de óxido de hierro (IONP) en CNC mediante la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (pentacarbonilo de hierro) en una suspensión de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (N,N-dimetilformamida). Siguiendo este procedimiento, los IONP que consisten en mezclas de Fe_3O_4 (óxido ferroso-férrico) y Fe_2O_3 con un diámetro promedio de 20 nm se unieron a los CNC. Los resultados de microscopio electrónico de transmisión (TEM) confirmaron la presencia de IONP en la superficie de los CNC. La difracción de electrones junto con los análisis de espectroscopia Raman identificaron los IONP como compuestos principalmente de maghemita / magnetita. Las propiedades magnéticas mejoradas de los CNC decorados con IONP se destacaron por la migración y agregación de las partículas en la dirección de un imán externo sin precipitación. El análisis Raman detallado proporcionó evidencia de la presencia de interacciones a nivel molecular entre CNC e IONP en muestras de CNC decoradas, y sugirió que los sitios de unión de IONP en la columna vertebral de celulosa, como resultado de la reacción de descomposición térmica, estaban en el carbono C(6) del resto de glucosa. Esta investigación logró la magnetización de los CNC. [25]

Otra investigación que se ha desarrollado es el análisis del bagazo de *Euphorbia Antisyphilitica*, un residuo de la industria de la cera, como fuente de CNC preparados mediante dos técnicas diferentes, la hidrólisis ácida y la oxidación mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil). La extracción de celulosa se realizó seguido de un proceso de blanqueo con NaClO. Las muestras de CNC tuvieron un grado de cristalinidad superior al 70% y un comportamiento térmico muy diferente según el método de aislamiento. Por un lado, las densidades de carga son 2.135 e/nm^2 y 1.933 e/nm^2 , por otro lado, la rugosidad media cuadrática es de alrededor de 2.1 y 2.3 nm (las películas se depositaron sobre una superficie de vidrio), dependiendo de la técnica de aislamiento. Pero mostrando una diferencia en la longitud de los CNC de ambas técnicas, debido a las condiciones suaves de oxidación mediada por TEMPO en comparación con la hidrólisis ácida, donde la solución ácida ataca las regiones amorfas, generando CNC con dimensiones más pequeñas. El CNCT (por oxidación mediada por TEMPO) tiene un grado de oxidación considerablemente más alto, lo que significa una mayor compatibilidad para ser utilizado como refuerzo en matrices poliméricas. ^[15]

Más recientemente, se desarrollaron de películas de nanofibras de celulosa (CNF) que mediante una reacción de un solo paso, incorporaron nanoestructuras de plata (nanocubos de Ag / AgCl) a su matriz orgánica, en una proporción de 1 - 20% en peso. Con el aumento del % en peso de Ag, la cantidad de especies cristalinas aumentó, correspondiente al aumento de la presencia de Ag / AgCl. Las imágenes SEM mostraron estructuras cúbicas que están formadas por nanoestructuras cúbicas más pequeñas. La impedancia electroquímica determinó que la resistencia eléctrica de las películas era de $551 \Omega \text{ cm}^2$, $62.6 \Omega \text{ cm}^2$, $3.78 \Omega \text{ cm}^2$, $7.9 \Omega \text{ cm}^2$ y $15.8 \Omega \text{ cm}^2$ para concentraciones de 1% en peso, 5% en peso, 10% en peso, 15% en peso y 20% en peso,

respectivamente; además de obtener el CPE a partir de películas, demostrando que poseen capacidad de conducción eléctrica y almacenamiento de energía. ^[13]

1.2 Celulosa

La celulosa es un material que se encuentra en la naturaleza: es un material renovable y degradable, no es tóxico por lo que es de uso seguro. ^[4] Además, es el polímero más abundante en la tierra producido por plantas, microorganismos y sistemas libres de células. Químicamente, se compone de monómeros de β -d-glucosa repetidos unidos entre sí a través de un enlace β - (1,4) glucósido. La morfología de la celulosa natural suele ser fibrosa con cortes cristalinos y amorfos intermitentes. La separación de fibras da como resultado sustancias de celulosa a nanoescala conocidas como nanocelulosa, que existe en diferentes morfologías. ^[9]

En 1838, el químico francés Anselme Payen describió un sólido fibroso resistente que permanece después del tratamiento de varios tejidos vegetales con ácidos y amoníaco, y después de la posterior extracción con agua, alcohol y éter. Determinó que la fórmula molecular era $C_6H_{10}O_5$ mediante análisis elemental y observó la isomería con el almidón. El término "celulosa" para este componente vegetal se utilizó por primera vez en 1839 en un informe de la academia francesa sobre el trabajo de Payen. ^[11]

Las paredes celulares de las plantas se encuentran divididas en dos secciones principalmente, la pared celular primaria contiene una red irregular de microfibras de celulosa, las cuales se encuentran estrechamente empaquetadas. Como se observa en la Figura 1, la pared celular secundaria está compuesta de tres diferentes capas, S1(capaexterna), S2(capamedia) y S3(capainterna). En donde la capa S2 es la más gruesa e importante para determinar las propiedades mecánicas. ^[15]

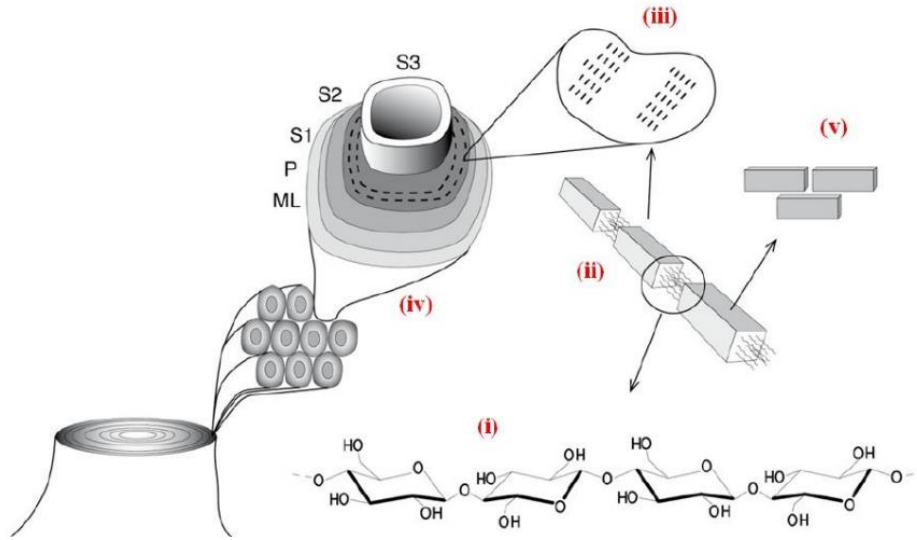


Figura 1 Representación esquemática de los niveles de la estructura de la celulosa donde (i) los polímeros de celulosa se agregan formando (ii) microfibrillas, largos fardos de moléculas de celulosa estabilizadas mediante puentes de hidrógeno. La unión de microfibrillas forma una (iii) macrofibrilla, las cuales están orientadas en varios estratos de la pared celular (iv). ^[2]

1.2.1 Estructura de la celulosa

La celulosa es un homopolímero de alto peso molecular constituido por unidades de β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces O-glucosídicos de los respectivos carbonos 1 y 4. Las unidades de D-glucopiranosas se encuentran giradas unas con respecto a otras 180° . En la Figura 2 se observa un segmento que se repite “n” veces que es conocido como celobiosas. ^[6]

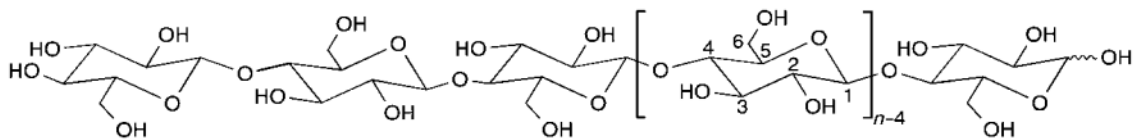


Figura 2 Estructura molecular de la celulosa (n=grado de polimerización)^[11]

El valor de “n” varía entre 10,000 y 15,000, siendo dependiente de la procedencia de la celulosa. Cada cadena de celulosa presenta una asimetría química, ya que uno de sus extremos es reductor (hemiacetal) y el otro es no reductor (grupo hidroxilo). Las unidades de β -D-glucopiranososa adoptan la conformación de silla y como consecuencia, los grupos hidroxilo se encuentran dispuestos en posiciones ecuatoriales (o plano del anillo), mientras que los átomos de hidrógeno se disponen en posición axial (o vertical al plano del anillo). La estructura se encuentra estabilizada por puentes de hidrógeno intramoleculares. ^[6]

Hay varios polimorfos de celulosa cristalina (I, II, III, IV). La celulosa I es la celulosa cristalina que es producida naturalmente por una variedad de organismos (árboles, plantas, tunicados, algas y bacterias), a veces se la denomina celulosa "natural". Su estructura es termodinámicamente metaestable y se puede convertir en celulosa II o III. La celulosa II tiene una estructura monoclinica y se puede producir mediante dos procesos: regeneración (solubilización y recristalización y mercerización (tratamientos con hidróxido de sodio acuoso). La celulosa III se puede formar a partir de la celulosa I o II mediante tratamientos con amoníaco líquido, y los tratamientos térmicos posteriores se pueden utilizar para formar la celulosa IV. ^[14]

La celulosa I tiene dos polimorfos, una estructura triclinica ($I\alpha$) y una estructura monoclinica ($I\beta$), que coexisten en diversas proporciones según la fuente de celulosa. La estructura $I\alpha$ es el polimorfo dominante para la mayoría de las algas y bacterias, mientras que $I\beta$ es el polimorfo dominante para la celulosa de la pared celular de las plantas superiores y en tunicados. El polimorfo $I\alpha$ es metaestable y puede convertirse en $I\beta$ mediante tratamientos hidrotermales (~ 260 °C) en solución alcalina y tratamientos a alta temperatura en disolventes orgánicos y gas helio. En las estructuras cristalinas $I\alpha$ presenta parámetros de red de $a = 0.672$ nm, $b = 0.596$ nm,

$c = 1.040 \text{ nm}$, $\alpha = 118.081$, $\beta = 114.801$, $\gamma = 80.3751$. Mientras que $I\beta$, presenta parámetros de red de $a = 0.778 \text{ nm}$, $b = 0.820 \text{ nm}$, $c = 1.038 \text{ nm}$, $\gamma = 96.51$.^[11]

1.3 Nanocelulosa

Existe una amplia gama de tipos de partículas de celulosa que se están estudiando para diversas aplicaciones comerciales. La diversidad de tipos de partículas de celulosa depende de la fuente de celulosa y los procesos de extracción. La nomenclatura no ha sido estandarizada y hay algunos malentendidos y ambigüedades en la literatura.^{[11][14][16]}

La palabra "nanocelulosa" (CN) generalmente se refiere a materiales celulósicos con una dimensión en el rango nanométrico. Sobre la base de sus dimensiones, funciones y métodos de preparación, que a su vez dependen principalmente de la fuente celulósica y de las condiciones de procesamiento, las nanocelulosas pueden clasificarse en tres subcategorías principales: nanocristales de celulosa (cellulose nanocrystal, CNC), y nanofibras de celulosa (cellulose nanofibers, CNF). Otro tipo de nanocelulosas es la nanocelulosa bacteriana, BNC, sintetizada con un método bottom-up a partir de glucosa por una familia de bacterias, conocido como *Gluconoacetobacter xylinus*.^[3]

Los nanocristales de celulosa (CNC) están formados por partículas rígidas en forma de varillas con anchos y longitudes de 5 a 70 nm y entre 100 nm y varios micrómetros, respectivamente. Las partículas son 100% celulosa y altamente cristalinas, entre 54 y 88%. La relación de aspecto, definida como la relación entre la longitud y el diámetro, abarca una amplia gama. La variedad de dimensiones, morfologías, grado de cristalinidad depende de la fuente de material celulósico y las condiciones en las que se lleva a cabo la preparación.^[68]

Los CNC se produjeron por primera vez en 1947 por Nickerson y Habrle. La celulosa estuvo expuesta a ácido sulfúrico o ácido clorhídrico en ebullición a temperaturas, que se encontró que preferentemente degradar regiones menos ordenadas dentro de la celulosa nativa estructura. Las regiones cristalinas restantes, referidas a "micelas de celulosa" y consiste en celulosa empaquetada cadenas de aproximadamente 280 unidades de glucosa de largo, fueron estudiados y fotografiados más a fondo por Rånby et al. en 1949 y 1951, respectivamente. [69]

1.3.1 Métodos de obtención

Existen una gran variedad de métodos para la obtención de nanocelulosa, los cuales se pueden dividir en: químicos, en donde a partir de una reacción con un precursor químico genera la separación de la celulosa; mecánicos, en el cual se utilizan presión o fricción para generar la separación; físico-mecánicos; biológicos, en el cual generan una degradación de la celulosa a partir de microorganismos; y métodos combinados. [16] Algunos de los mecanismos más usados son los químicos entre los cuales se encuentra la hidrólisis ácida y la oxidación.

1.3.1.1 Hidrolisis ácida

Los nanocristales de celulosa son la nanocelulosa más comúnmente utilizadas, que se producen principalmente a través de la hidrólisis de la sección amorfa de las fibras de celulosa. Este proceso consta de dos pasos: el pretratamiento de la materia prima seguido de su hidrólisis en CN. La materia prima contiene diferentes impurezas en forma de ésteres, ceras, hemicelulosas y lignina, que se eliminan mediante tratamiento con solución alcalina (NaOH) o aplicando un método de blanqueo antes de la hidrólisis. A continuación, se hace la hidrólisis como se muestra en la Figura 3, donde la materia prima purificada se trata térmicamente en el entorno ácido durante aproximadamente 45 minutos en general o un tiempo más prolongado hasta varias horas para

hidrolizar la sección amorfa de las fibras de celulosa. Luego, la suspensión obtenida se centrifuga y se dializa para lograr los CN purificados. Los CN producidos a través de este proceso comúnmente muestran una morfología similar a una varilla cuando se observan bajo microscopía electrónica de transmisión (TEM). [9]

El diámetro y la longitud de los CN obtenidos mediante hidrólisis ácida varían según el tipo de materia prima, el tipo de ácido y la temperatura y el tiempo de hidrólisis. [15]

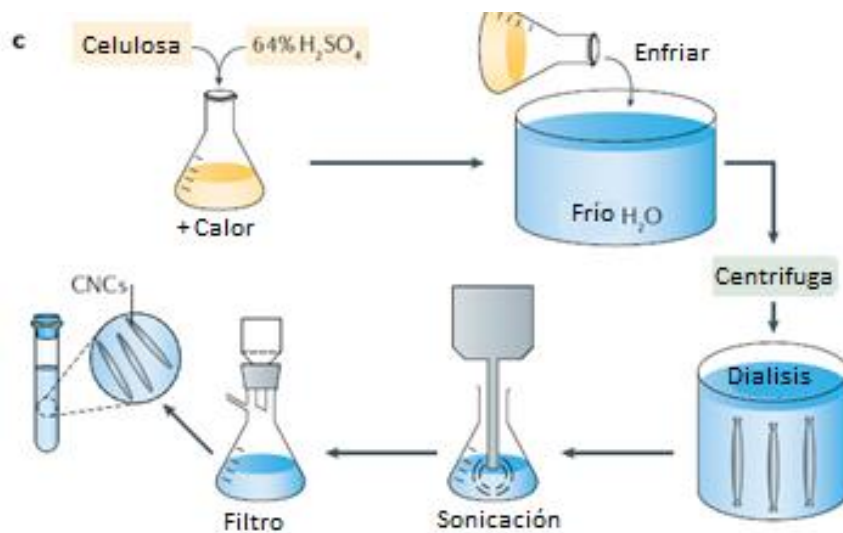


Figura 3 Producción de nanocelulosa celulosa a nivel laboratorio [17]

Una de las principales ventajas de usar ácido sulfúrico como agente hidrolizante, es que éste tiene la capacidad de generar grupos sulfatos en la superficie de los CNs, a diferencia de otros tipos de ácidos como clorhídrico. Los CNs-sulfatados llegan a ser considerados como un tipo de funcionalización debido a que por las cargas negativas generadas por los grupos sulfatos facilitan la dispersión en agua desionizada generando una solución con mayor estabilidad. [15]

1.3.1.2 Oxidación mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil)

Además de la hidrólisis ácida, otros reactivos, incluidos oxidantes, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) o persulfato de amonio (APS), y algunas bioenzimas, también se utilizan para la producción de CN. Por ejemplo, TEMPO, NaBr y NaClO podrían usarse juntos para producir directamente TOCNC (CN oxidado por TEMPO) a partir de fibras de celulosa. ^[11] Durante el proceso de preparación, la reacción se lleva a cabo en un ambiente alcalino agregando constantemente solución de NaOH a la mezcla de reacción hasta que se mantenga un pH constante. El TEMPO es un radical nitroxilo estable, comercialmente disponible y soluble en agua que permite realizar oxidaciones catalíticas de grupos hidroxilos en aldehídos, cetonas o grupos ácidos. El hidroxilo del carbono 6 es oxidado a carboxilato por el sistema TEMPO/NaBr/NaClO en agua a pH 10-11. El proceso de oxidación puede ser monitorizado en todo momento por el consumo de NaOH, que debe ser continuamente adicionado a la mezcla para mantener el pH en 10 durante el proceso de oxidación. El TOCNC se puede purificar mediante centrifugación y diálisis. ^{[6][9]}

Dado que los grupos carboxilos están cargados negativamente, generan fuerzas repulsivas entre las microfibras, lo cual genera en la mayoría de los casos diferencias morfológicas significativas entre ambos métodos, debido a que esta reacción se considera menos agresiva con las fibras de celulosa, además de ser considerada una reacción “verde” y bastante simple de implementar. ^[15]

1.3.2 Aplicaciones

Con excelentes propiedades y biodegradable, la nanocelulosa es atractiva para aplicaciones en muchos campos, como materiales nanocompuestos, materiales de superficie modificada y papel transparente con funciones especiales. La nanocelulosa se puede utilizar para mejorar el

rendimiento de una amplia gama de materiales como emulsiones y espumas, dispositivos biomédicos, electrónica y sensores, fluidos de alta viscosidad y compuestos poliméricos. ^[69]

Los materiales nanocompuestos fabricados con nanocelulosa siempre tienen algunas propiedades especiales, como alta resistencia mecánica y altas propiedades térmicas con ligereza y transparencia.

Debido a su baja toxicidad, renovable, buena biocompatibilidad y excelentes propiedades físicas, la nanocelulosa también se aplica ampliamente en el campo médico. Se investigó el uso de la celulosa nanofibrilada de las pulpas de abedul blanqueadas para el vendaje de heridas, y se encontró que la celulosa nanofibrilada puede ser altamente biocompatible con los sitios donantes de injertos de piel. En los últimos años también se han investigado otras aplicaciones de la nanocelulosa en el campo médico, como la administración de fármacos a las células diana, el implante de tejidos blandos, la sustitución de vasos sanguíneos, etc.

La CN también se puede utilizar para eliminar iones de cobre en el tratamiento de aguas residuales. Por lo que también tiene aplicación en la eliminación de iones de metales pesados de las aguas residuales. ^[3]

La nanocelulosa son materiales prometedores en dispositivos energéticos de alto rendimiento debido a sus excelentes propiedades mecánicas, ópticas y físicas, debido a que son altamente cristalinos y tienen un módulo de Young muy alto. ^[4] Los CN no son conductores de electrones, pero se podrían realizar algunas modificaciones fisicoquímicas para proporcionar suficiente conductividad electrónica. ^[18]

Muchos tipos de materiales conductores, como polímeros conductores, materiales de carbono conductores (nanotubos de carbono, grafeno, negro de carbón, etc.) y partículas metálicas, con diferentes niveles de conductividad, se ajustan a esta definición. El material conductor es esencial en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía. Estos materiales conductores se pueden combinar con CN para hacer un compuesto novedoso con las ventajas de ambos componentes. ^[21] Para un sistema de almacenamiento de energía, la nanocelulosa presenta una ventaja debido a su estructura. Usando electrolitos líquidos, las especies iónicas pueden moverse entre las superficies de los electrodos debido a la porosidad de la nanocelulosa a temperatura ambiente. Como electrodo sobre celulosa, se han sugerido e investigado materiales conductores como óxido metálico conductor, grafeno, nanotubos de carbono (CNT), nanocables metálicos y polímeros conductores. ^[22]

También se han sintetizado laminas compuestas de Nanocelulosa-Polipirrol (NC-PPy) de las cuales se estudió su grado de cristalinidad, área de la superficie, porcentaje de porosidad, conductividad electrónica, capacidad de carga y propiedades de tracción. Obteniendo resultados que mostraban que a medida que aumentaba la porosidad, la capacidad de carga aumentaba. Dicha porosidad se veía afectada por las fibras de NC. En general los materiales compuestos mostraban una buena electroactividad. Además, se han desarrollado láminas de CNC-PPy recubiertas con poli (N-vinilpirrolidona) (PVP), obteniendo buena conductividad y capacitancia y estabilidad cíclica para supercapacitores. ^[20]

1.4 Nanopartículas de óxido férrico (NP Fe₂O₃)

El óxido de hierro es un compuesto mineral que se encuentra abundantemente en la naturaleza. Presenta más de una estructura cristalina y también diferentes propiedades estructurales y magnéticas. [23]

Las principales formas de estos minerales son la hematita, la magnetita y la maghemita. La estructura cristalina de los tres óxidos se puede definir en términos de planos compactos de aniones de oxígeno con cationes de hierro en sitios intersticiales octaédricos o tetraédricos.

Debido a su polimorfismo, la magnetita (Fe₃O₄) es una de las fases cristalográficas más interesantes del óxido de hierro, especialmente en sus formas nanométricas. Exhibe cuatro polimorfos cristalinos diferentes con propiedades magnéticas únicas. Las formas principales, hematita (α -Fe₂O₃) y maghemita (γ -Fe₂O₃), ocurren en la naturaleza y los otros óxidos en las formas beta (β -Fe₂O₃) y epsilon (ϵ -Fe₂O₃) son estructuras nanométricas que generalmente se sintetizan en laboratorio. [23]

La hematita, α -Fe₂O₃, es el más conocido de los óxidos de hierro y el polimorfo más frecuente que existe en la naturaleza como mineral, presente ampliamente en rocas y suelos. Es un óxido con un comportamiento ferromagnético o antiferromagnético débil a temperatura ambiente. Además, por encima de 956 K, es paramagnético. El α -Fe₂O₃ exhibe un tipo de corindón y una estructura romboédrica que está formada por una red de iones O⁻² como un sistema cristalográfico hexagonal compacto e iones Fe⁺³ que ocupan dos tercios de los intersticios octaédricos en capas alternas. [23]

La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), un mineral ferromagnético típico, es térmicamente inestable y se transforma en hematita a temperaturas más altas. Tiene una estructura cristalina de espinela que es similar a la de la magnetita, excepto por las vacantes en la subred de cationes. Dos tercios de los sitios están llenos de iones Fe (III) dispuestos regularmente con dos sitios llenos seguidos de un sitio vacío. El $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la magnetita (Fe_3O_4) se magnetizan fácilmente y, por lo tanto, presentan una alta respuesta magnética cuando se someten a un campo magnético externo. Son óxidos metaestables en la atmósfera oxidativa, por lo que se oxidan a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando se calientan a una temperatura superior a 673 K. [23]

El $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un tipo raro de óxido de hierro que exhibe una estructura cúbica centrada en el cuerpo: iones Fe^{+3} que ocupan dos sitios cristalográficos octaédricos no equivalentes. Es la única forma de óxido de hierro que presenta un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente. Su temperatura de transición magnética Néel está entre 100 y 119 K; por debajo de esta temperatura, el $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ está dispuesto anti-ferromagnéticamente. Como es termodinámicamente inestable, se transforma en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando se calienta. [23]

La forma épsilon ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) del óxido de hierro presenta una estructura cristalina ortorrómbica derivada del empaquetamiento compacto de cuatro capas de oxígeno. $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede considerarse como un intermedio polimorfo que presenta similitud tanto con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Aunque su comportamiento magnético no se comprende por completo, lo que se sabe es que $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sufre dos transiciones magnéticas: una ocurre cerca de 495 K (temperatura de Curie) y la otra a 110 K. En la primera, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pasa de una forma paramagnética a un estado ordenado magnéticamente mientras que a 110 K se somete a una transición a un régimen magnético, bastante diferente al observado a temperatura ambiente. [23]

Las nanopartículas de óxido de hierro se han estudiado ampliamente en los últimos años debido a sus propiedades magnéticas, ópticas y catalíticas y sus aplicaciones en diversas áreas, como la resonancia magnética, la administración de fármacos, los ferrofluidos, la catálisis, entre otros. Sus características dependen significativamente del tamaño y la forma de las partículas. Sin embargo, el control del tamaño es muy importante ya que juega un papel importante en la determinación de sus propiedades. [24]

CAPITULO II.- METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Para la preparación de las películas se usó α -celulosa (tamaño de partícula de 50 μm), el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) los cuales se adquirieron de Sigma Aldrich; además se ocupó Bromuro de sodio NaBr (99%), Hipoclorito de sodio NaOCl (6% - 9%), sulfato de fierro FeSO_4 (99%) e hidróxido de sodio NaOH (99%) adquiridos de Fermont. El solvente usado fue agua tridestilada.

2.2 Procedimiento de formación de películas

2.2.1 Preparación de la solución de nanocelulosa

La síntesis de la nanocelulosa se tomó y modificó del procedimiento reportado por Isogai A. y col. en 2007. Para la oxidación mediada por TEMPO, la celulosa fue disuelta en agua siendo sometida bajo una constante agitación magnética de 400 R.P.M. durante unos minutos. Terminada la disolución se agregó el TEMPO 0.01 mmol y NaBr 0.1 mmol. Se disolvió sulfato de fierro en 10 ml de agua y se añadió a la suspensión de α -celulosa, la mezcla se mantuvo en agitación durante 5 min. El pH fue monitoreado a lo largo de toda la reacción, para controlarlo y mantenerlo constante con un pH de 11. Todo este proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Tras llevarse a cabo la oxidación mediada por TEMPO, las muestras se sometieron a una serie de lavados en donde se lleva a un proceso de centrifugado a 2,500 R.P.M. durante 10 minutos. Se repitió hasta eliminar cualquier residuo generado por la oxidación y obtener un pH neutro. Una vez terminados los lavados la suspensión fue dializada para remover iones e impurezas de bajo peso molecular.

2.2.2 Formación de películas por vía casting

Una vez preparadas las soluciones se procedió a preparar las películas por vía casting utilizando 6 ml de la solución para cada película, la cual se vertió en un molde de 4 cm de diámetro. El secado se llevó a cabo a 30°C por 3 días hasta completar la evaporación del solvente. Una vez formadas las películas se retiraron del molde para su análisis.



Figura 4 Formación de películas por vía casting

2.3 Diseño de experimentos

Para el diseño de experimentos se decidió establecer una cantidad fija de α -celulosa y variar el porcentaje en peso de fierro en las soluciones. De este modo se obtuvieron 6 películas en total con diferentes concentraciones de fierro como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Diseño experimental

Experimento	Celulosa (gr)	% w/w de fierro
CN	1.0	0
CN-Fe1	1.0	1
CN-Fe2.5	1.0	2.5
CN-Fe5	1.0	5
CN-Fe7.5	1.0	7.5
CN-Fe10	1.0	10

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. La variación de la masa en función de la temperatura, suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de sustancias intermediarias que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo final.

En los análisis de polímeros verdes, a partir del análisis de TGA se obtiene información como temperaturas de descomposición, el incremento de la pérdida de masa con respecto a la temperatura (ΔG), el residuo de masa a altas temperaturas (720 – 870 K), pérdida de masa por vaporización de sustancias con bajo peso molecular, entre otras. Realizar un análisis termogravimétrico en una atmósfera inerte puede determinar si hay un incremento en resistencia térmica al modificar la matriz de la muestra.

Para evaluar la estabilidad térmica de los materiales se utilizó un analizador termogravimétrico TA instrument Q600, con una rampa de temperatura de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno. La muestra se utilizó en forma de película.



Figura 5 Equipo TGA-DSC

2.4.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia del infrarrojo se utiliza para obtener información acerca del comportamiento de las bandas de absorción de casi todos los grupos funcionales en la estructura. Se basa en el estudio de la interacción entre la luz infrarroja y la materia, por medio de este análisis se extrae información sobre la composición de la muestra en base a las moléculas presentes y su concentración, debido a que cada elemento presenta una vibración característica a una determinada longitud de onda.

Para el estudio con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fué usado un espectrofotómetro Spectrum 100 de Perkin Elmer con Diamond ATR, el barrido fue de 4000 a 600 cm^{-1} , 12 scans a una resolución de 4 cm^{-1} . La muestra se utilizó en forma de película.



Figura 6 Equipo FTIR

2.4.3 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés de "Dynamic light Scattering"), espectroscopía de correlación de fotones PCS (Photon Correlation Spectroscopy) o dispersión QELS (Quasi Elastic Light scattering) es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión, o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada. ^[45] Para el estudio de dispersión dinámica de luz fue usado un dispersor Zetasizer Nano ZS de malvern. La muestra se utilizó en forma de solución.

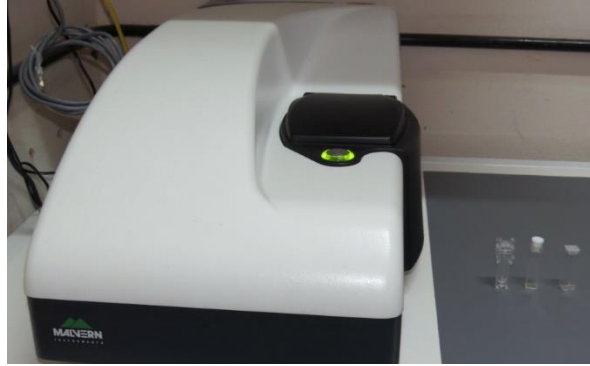


Figura 7 Equipo de dispersión de luz dinámica (DLS)

2.4.4 Microscopio óptico

Un microscopio óptico (MO) compuesto emplea luz visible y lentes para magnificar las imágenes de la muestra a observar. Principalmente consta de dos lentes, el objetivo y el ocular. Un haz de luz visible se hace incidir sobre la muestra, de tal manera que se obtiene una transmisión de dicha luz, es decir, el haz de luz atraviesa la muestra. La luz transmitida pasa por el lente objetivo, el cual capta la imagen para dirigirse al lente ocular, quien magnifica la imagen. ^[65]

El microscopio óptico con luz polarizada puede identificar compuestos inorgánicos que responden al efecto de la luz, estos tienen un alto grado de orientación molecular (sustancias anisótropas), que hace que la luz que los atraviesa pueda hacerlo en determinados planos vibratorios atómicos. Este tipo de microscopio se usa para poder identificar sustancias cristalinas (minerales) o fibrosas.

Para este estudio fue usado un microscopio óptico ZEISS Axio Lab. A1 utilizando una lente de 12 megapíxeles y luz polarizada. Las muestras fueron analizadas en forma de películas.



Figura 8 Microscopio óptico

2.4.5 Titulación conductimétrica

La titulación conductimétrica es un método electroquímico de análisis instrumental. Su principio se basa en el hecho que, durante la titulación, uno de los iones es reemplazado por otro e invariablemente estos iones difieren en la conductividad iónica, dando como resultado una variación en la conductividad durante la titulación. Este procedimiento se representa a través de una gráfica en dónde se describe el cambio en la conductividad en función al volumen del titulante añadido.^[15]

En esta técnica es posible la determinación del grado de oxidación (DO) demuestras celulósicas, y así como el porcentaje de grupos sulfato/carboxilos presentes en la muestra, y la densidad de carga de la superficie. Los nanocristales de celulosa se comportan como un electrolito débil, por lo que se presenta una ligera curva en el punto de neutralización de la gráfica como se observa en la figura 9. ^[15]

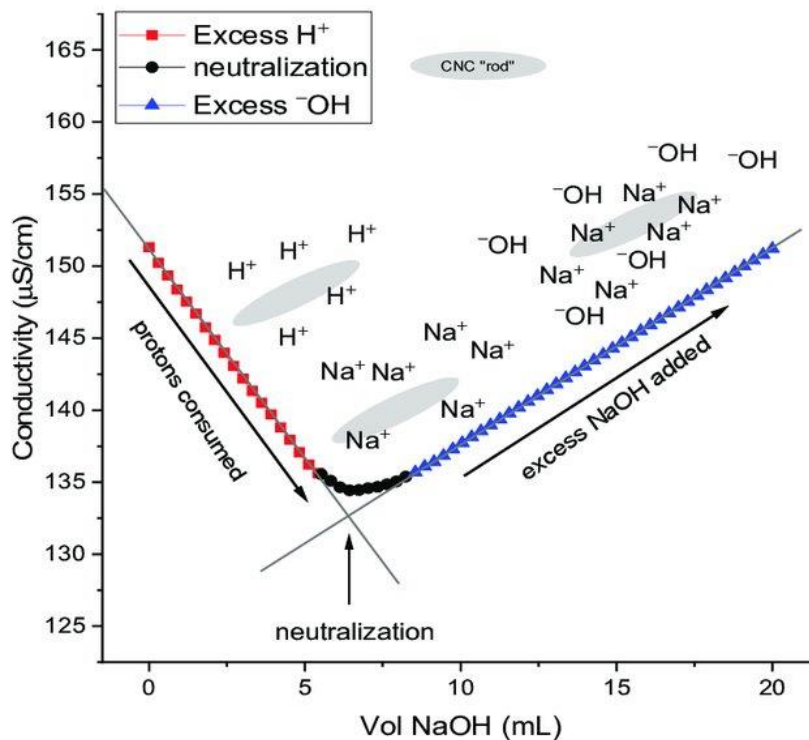


Figura 9 Curva de titulación conductimétrica

El análisis se llevó a cabo con una solución acuosa de nanocelulosa (0.1 ml/mg). La cual fue protonada con HCL (3ml), adicionando a lo largo de la titulación NaOH (0.01 M). Con un medidor de conductividad HI 2315 de Hanna Instruments.

Para la graficar la curva, primero es necesario corregir los datos obtenidos durante la titulación, debido a que la conductividad es directamente proporcional a la cantidad de electrolito presente en la solución. Para ello se usa la siguiente ecuación:

$$Conductividad_c = Conductividad_m \left(\frac{V_i + V_0}{V_i} \right) \quad (1)$$

Donde Conductividad_c es la conductividad corregida ($\mu\text{S cm}^{-1}$), Conductividad_m es la conductividad media para cada punto, V_i es el volumen inicial de la suspensión y V_0 es el volumen de NaOH que se adiciono en cada punto.^[34]

Para conocer el grado de oxidación (DO) es necesaria la siguiente formula:

$$DO = \frac{162(V_2 - V_1)C}{W - 36(V_2 - V_1)C} \quad (2)$$

Donde ($V_2 - V_1$) es el volumen de NaOH necesario para llegar a la neutralización de grupos carboxilos, este dato se obtiene con el punto de intersección de las pendientes generadas por el consumo de protones y el exceso de NaOH añadido (figura 9). C es la concentración de NaOH, W es la masa de nanocelulosa presente y los valores 162 y 36 representan los pesos moleculares de la unidad anhídrido glucosa y la diferencia de peso molecular entre AGU y de anhidroglucuronato de sodio. [35]

Para conocer la cantidad de grupos carboxilos se puede ocupar la siguiente formula:

$$\%(COOH) = \frac{VNM_w}{m_{susp}c_{susp}} \quad (3)$$

Donde V es el volumen y N la concentración del NaOH, M_w es la masa atómica del carboxilo (COOH), m_{susp} y c_{susp} es la masa y la concentración de la solución de nanocelulosa.

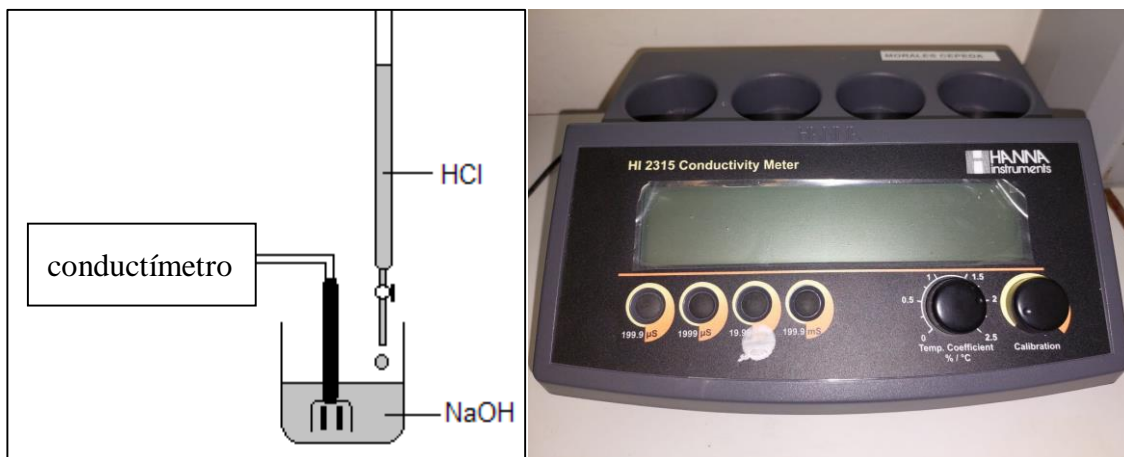


Figura 10 Equipo para la titulación conductimétrica

2.4.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. La espectroscopia UV/VIS es una técnica analítica para determinar las propiedades ópticas (transmitancia, reflectancia y absorbancia) de líquidos y sólidos. Se puede aplicar para caracterizar materiales semiconductores, recubrimientos, vidrio y muchos otros materiales de investigación y fabricación. Mediante esta técnica es posible conocer la mínima energía requerida para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción conocida como band gap.

La energía de band gap (E_g) de las muestras se determinó utilizando la relación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (4)$$

que se puede reescribir como para los cálculos de reflectancia difusa:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (5)$$

donde α es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia de la luz y n es la constante de proporcionalidad y E_g es la brecha de banda óptica [62]. La brecha de banda óptica de las muestras se determinó a partir de las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ como se muestra en la figura 11. Una extrapolación de la región lineal del gráfico al eje de energía cuando $(h\nu)^2=0$ da los valores del band gap.

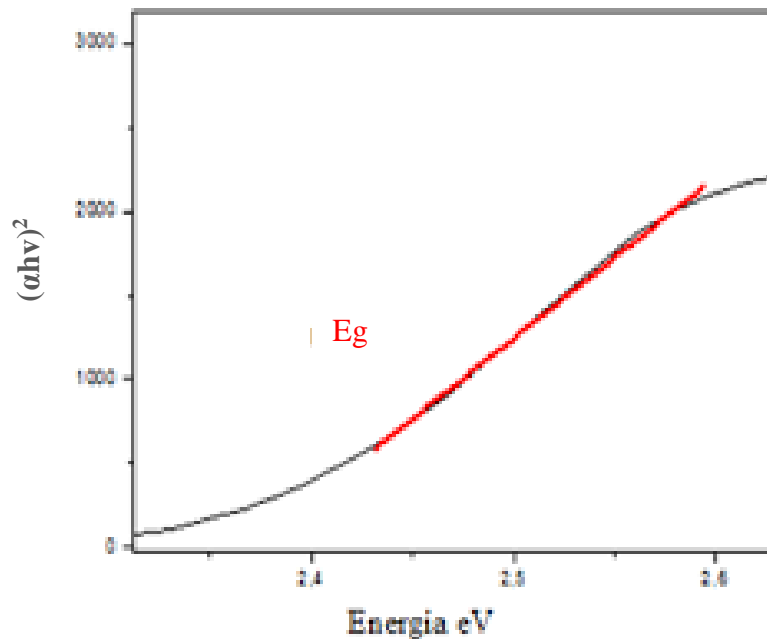


Figura 11 Gráfico Tuac para la obtención de los valores del band gap.

2.4.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método electroquímico en el cual se usa una señal de corriente alterna (voltaje), ésta señal es aplicada a un electrodo y la respuesta (corriente) es medida. El equipo de medición procesa las señales corriente-tiempo y voltaje-tiempo, permitiendo la obtención del espectro de impedancia a diferentes frecuencias. ^[58]

La EIS se utiliza para interpretar el comportamiento de las interfaces electrolito/electrodo, y generalmente los datos obtenidos son ajustados a modelos de circuitos equivalentes para su interpretación. ^[59] Tiene aplicaciones muy diversas en el campo de la caracterización de materiales. Se utiliza de forma rutinaria en la caracterización de recubrimientos, baterías, células de combustible y fenómenos de corrosión. ^[60]

El estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se realizó con un Potentiostat Gill AC; el sistema se ensambló con dos placas de cobre que actuaban como colectores; y teniendo un área expuesta de 1 cm² donde se localizaron las películas de CN-Fe el papel de filtro se utilizó como materiales dieléctricos de las células, con la precaución de que el papel evitara el contacto entre las películas. Se usó KOH 1.0 M como electrolito, se añadió una gota de la solución de KOH al papel de filtro.

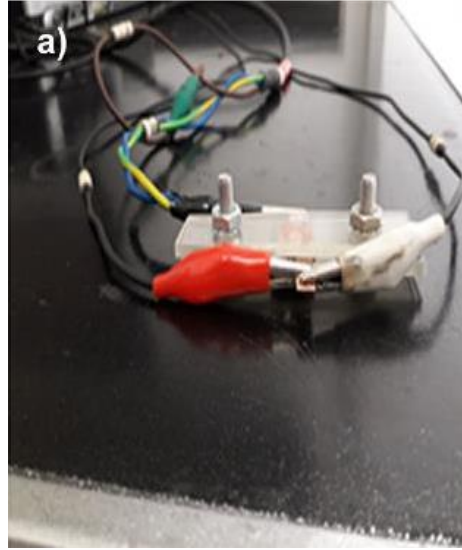


Figura 12 Equipo para la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

2.4.8 Caracterización electroquímica

Voltametría cíclica: Las técnicas voltamétricas involucran una perturbación en la condición inicial de cero corriente de una celda electroquímica variando el potencial al que está sujeto el electrodo de trabajo, midiendo a su vez la corriente generada como una función del tiempo.

La corriente que mide la VC es la que ocurre entre un contra-electrodo (contador) y el electrodo de trabajo, los barridos negativos y positivos permiten el estudio de sistemas reversibles e irreversibles. ^[12] Los picos que se muestran en un ciclovoltragrama se asocia, según el sistema que se estudie, con la oxidación electroquímica de sustancias orgánicas, así como cambios en la concentración de algún componente producto de una reacción química.

2.4.9 Prueba de aplicación: Cuantificación de plomo

La determinación de plomo se realiza mediante voltamperometría de redisolución anódica (ASV). La voltamperometría de redisolución en general es un método de dos pasos que consta de una preconcentración y un paso de determinación posterior. La preconcentración permite un aumento significativo de la sensibilidad en comparación con una medición directa. Para la determinación de plomo el paso de preconcentración es una reducción. Los iones de plomo en la solución de medición se reducen en el electrodo. En el paso de determinación subsiguiente, el plomo se elimina anódicamente del electrodo, lo que significa que los metales depositados se reoxida. El análisis se lleva a cabo por Voltametría diferencial de pulso (DPV, por sus siglas en inglés).

Para llevar a cabo el análisis se optimiza el potencial de deposición (potencial aplicado para la preconcentración). Para después determinar la concentración de plomo en artículos de uso diario. La cuantificación se lleva a cabo mediante la técnica de adición estándar con la cual se conoce el límite de detección o LOD por sus siglas en inglés. El LOD se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado. ^{[37][43]}

Para obtener la concentración del límite de detección se ocupa la siguiente formula:

$$\text{Concentracion LOD} = \frac{3 \sigma}{B} \quad (4)$$

Donde σ es el error de estimación estándar de la regresión y B es la pendiente de la regresión lineal. ^[37]

Para el cálculo del error de estimación línea se ocupa la siguiente formula:

$$S_y^2 = \sum_{i=0}^{n_s} \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-m} \quad (5)$$

Donde y_i es el valor de la señal del i -ésimo punto de la regresión, \hat{y}_i es el valor de regresión de la señal en el i -ésimo punto de la regresión lineal, n es el número de puntos en la regresión, m es el número de parámetros de la regresión (de la regresión lineal $m=2$) y n_s es el número de estándares de calibración. [37]

Para el estudio electroquímico y para la cuantificación de plomo se utilizaron electrodos de carbono modificados con una película de nanocelulosa/ Fe_2O_3 colocadas vía casting sobre la superficie activa del electrodo. En el análisis se utilizó un potenciostato 910 PSTAT mini de Metrohm hecho en USA.



Figura 13 Potenciostato

CAPITULO III.- RESULTADOS

A lo largo de la investigación se fueron probando y modificando algunas variables para obtener el mejor resultado posible. Se prepararon soluciones de 100 ml de nanocelulosa pura y nanocelulosa con diferentes porcentajes de hierro como se muestra en la Tabla 1.

Siguiendo el procedimiento reportado por Isogai A. y col. en 2007 se sintetizaron las diferentes soluciones notando a simple vista un ligero cambio al momento de la tempo oxidación, debido que a diferencia de la nanocelulosa pura, la nanocelulosa con hierro al iniciar la reacción las soluciones comenzaban a tornarse de un tono anaranjado que se acercaba a la tonalidad rojiza conforme aumentaba la concentración de hierro (figura 14). Al hacer los lavados el residuo también presentaba una coloración anaranjada, ya que presentaba una ligera sobresaturación de hierro.



Figura 14 Soluciones de nanocelulosa a diferentes concentraciones

Para las películas formadas vía casting se fue variando la cantidad de solución usada de 3ml a 6 ml con el fin de obtener una película con un grosor mayor, notando que utilizando 6 ml se obtenía un mejor resultado. Con el incremento en la concentración de hierro las películas presentaron mayor rugosidad como se observa en la figura 15. Se probó la solubilidad de las

películas agregándolas en recipientes con solventes como agua destilada, isopropanol y acetona, las películas se mostraron insolubles ante dichos solventes después de 24 hrs.

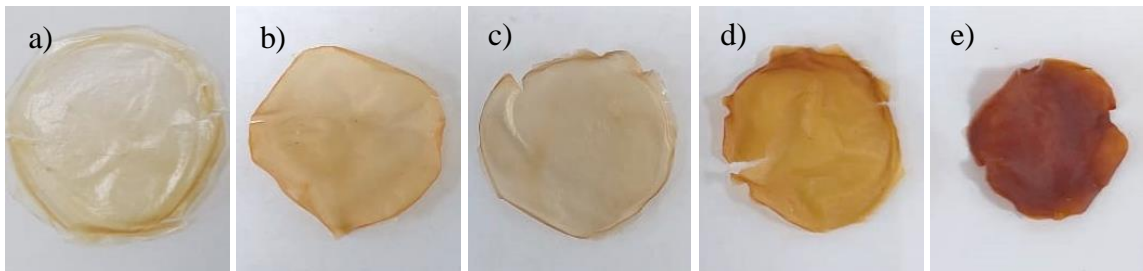


Figura 15 Películas de CN-Fe con a) 1% w/w de Fe, b) 2.5% w/w de Fe, c) 5% w/w de Fe, d) 7.5% w/w de Fe, e) 10% w/w de Fe.

3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Con el análisis FTIR se obtuvo los grupos funcionales de las películas de nanocelulosa con óxido de hierro. En la figura 16 y 17 se alcanza a apreciar las bandas características de los compuestos celulósicos en 3336 cm^{-1} , 2905 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} .

En el espectro de las nanofibras de celulosa se observa un pico en 3336 cm^{-1} representativo de los estiramientos del enlace hidrógeno de los grupos -OH presentes en el compuesto celulósico, así como estiramientos de los grupos -CH en la banda con longitud de onda de 2905 cm^{-1} .^[29] En la figura 17 se observa con mayor detenimiento un pico en 1597 cm^{-1} correspondiente a los estiramientos de C=O (en 1700 cm^{-1}) los cuales se desplazan debido a la oxidación durante el tratamiento de la muestra; este cambio es ocasionado gracias a que los grupos hidroxilo del “C6” son cambiados por iones de carboxilos de sodio.^{[30][13]} El pico en 1407 cm^{-1} corresponde a las vibraciones CH de la celulosa. Y debido a las vibraciones -OH se alcanza a ver un pico a una longitud de onda de 1371 cm^{-1} . La transmitancia en la región 1500 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} implican

vibraciones aromáticas de la estructura principal de la nanocelulosa.^[32] La señal en 1202 cm^{-1} representa estiramiento C-O-C de grupos éteres.^[33]

Se observa además, en 1159 cm^{-1} un pico correspondiente al estiramiento asimétrico del C-O, mientras que los picos 1054 y 1030 representa la vibración esquelética del anillo de piranosa del C-O-C.^[31]

Los espectros de nanocelulosa con hierro muestran un cambio significativo en las intensidades de los picos, pero manteniendo posiciones similares. Los cambios se deben a la incorporación de las partículas de hierro oxidado, ya que estas desplazan el sodio de las fibras.^[13]

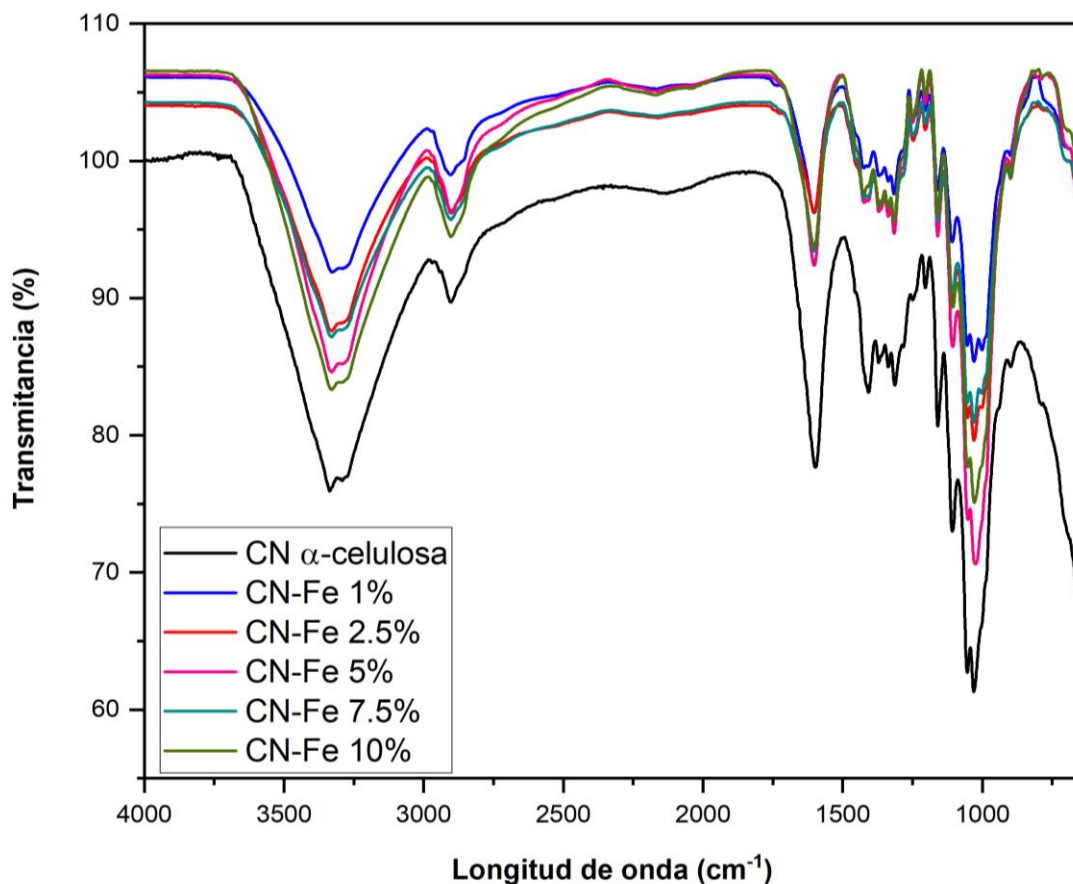


Figura 16 Espectro FTIR de las películas de nanocelulosa con óxido de hierro

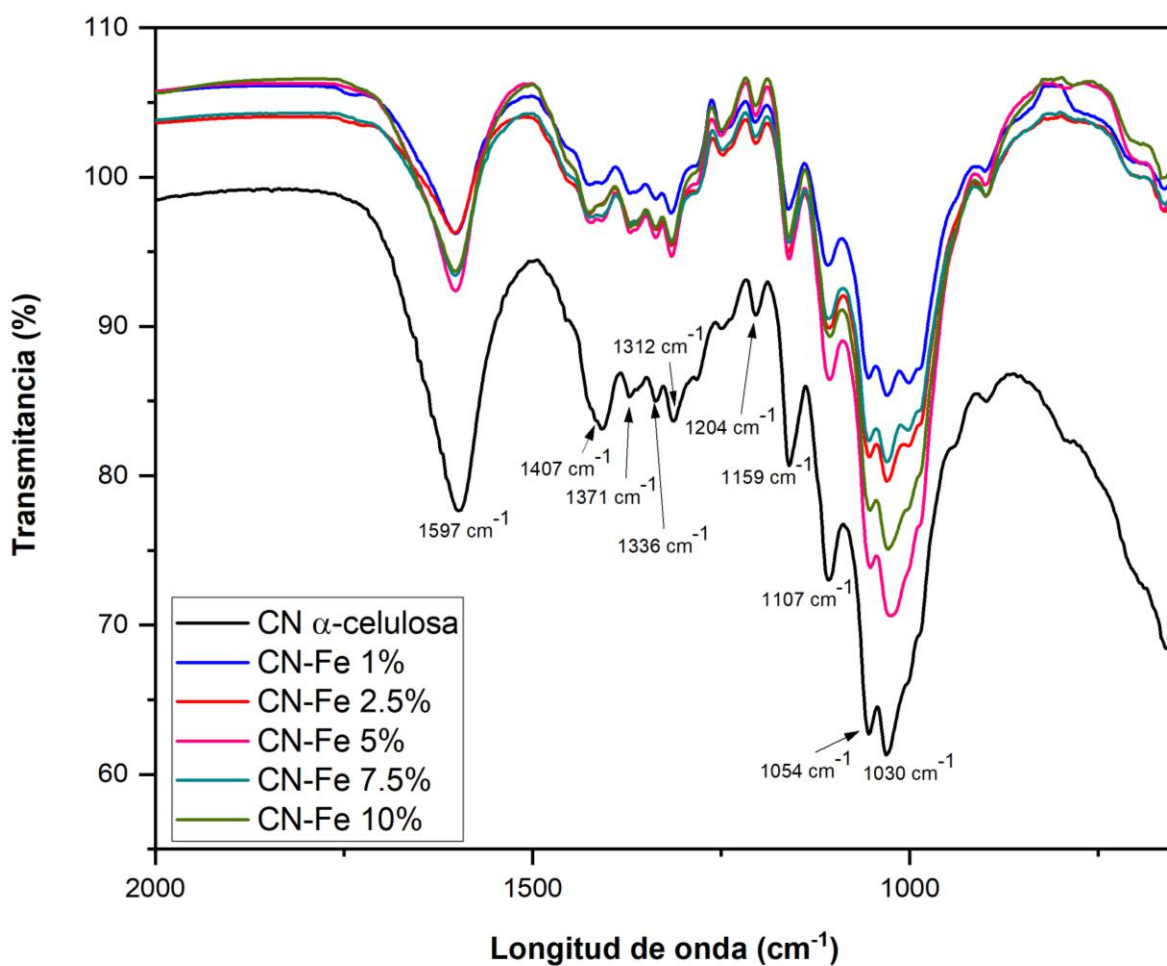


Figura 17 Espectro FTIR de las películas de nanocelulosa con óxido de hierro

3.2 Análisis Termogravimétrico

El Análisis termogravimétrico nos permite conocer la estabilidad de las películas con las diferentes concentraciones de hierro. Se observa en la figura 18, la película de α -Celulosa al inicio presenta una pérdida inicial del 20% antes de los 250 °C debido a la evaporación del agua de compuestos orgánicos volátiles. El α -Celulosa presenta una etapa de pérdida de peso de 55% debida descomposición a 246 - 321°C. Se observa en el termograma DTG, esta película exhibe un pico único de degradación a una temperatura de 287 °C. En el rango de temperatura entre 150-

250°C aparece una señal debido al proceso de degradación de la fase amorfa formada en la nanocelulosa. A la temperatura de 600°C quedan los residuos con un porcentaje de 31%.

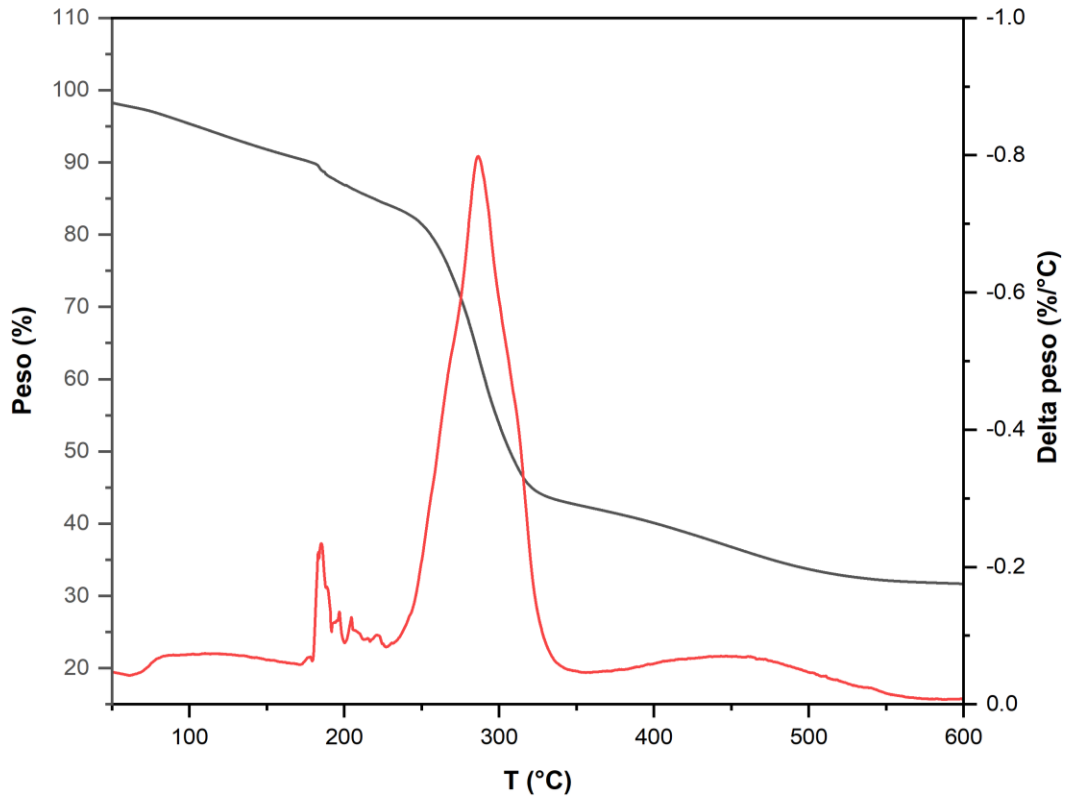


Figura 18 Curvas TGA y DG del α -Celulosa

En las figuras 19 y 20 se ve el comportamiento termico de las películas de nanocelulosa con fierro en comparación del α -Celulosa. En la figura 19 se observa que antes de los 200 °C se da una pérdida de peso de entre 10-15% en las películas con fierro, debido a la evaporación del agua. En el caso de CN-Fe1% vemos dos etapas principales de pérdida de peso (36% en total) en un rango de 208-305°C, las cuales se observan en el termograma DTG en dos picos con una temperatura máxima de degradación de 291°C atribuido a la descomposición de las unidades de celulosa presentes; observándose un residuo a los 600°C de 36% de peso, siendo esta película la

que menor pérdida de peso presento. En el caso de la película CN-Fe 2.5% observamos igual dos etapas principales entre las temperaturas 208-333°C, con una pérdida de peso total de 51%; dichas etapas también presentan dos picos en el termograma DTG a una temperatura de degradación máxima de 316°C; teniendo como residuo a los 600°C, 26% de peso, teniendo el mayor porcentaje de pérdida de las películas. Las películas CN-Fe 5% y CN-Fe 7.5% también tienen una degradación que inicia a los 208°C terminando después de dos etapas a los 326°C, con una pérdida de 45% y 49% de peso, respectivamente; mostrando dos picos de degradación en la curva de la primera derivada, ambas películas exhibieron una temperatura máxima de 308°C; presentando a los 600°C, un residuo de 30% y 27% de peso para las concentraciones de 5% y 7.5% respectivamente. Por último, en la película CN-Fe 10% se observan dos etapas en un rango de 208-334°C, con una pérdida de 42% de peso; dicha película presenta dos picos en el termograma DTG con una temperatura de degradación máxima de 317°C. A los 600°C deja un residuo de 34% en peso. En los termogramas, las películas de α -celulosa y CN-Fe en sus diferentes porcentajes, presentaron una leve señal entre los 350-550°C debido a la total degradación de las cadenas cristalinas del polímero de celulosa. [70]

En general la mayoría de las películas muestran una resistencia térmica mayor a la de la nanocelulosa pura, logrando que algunas películas como CN-Fe 1% y CN-Fe 10%, tuvieran una pérdida de peso menor a la del α -celulosa y por lo tanto una mejor estabilidad térmica. Además de aplazar la temperatura máxima de degradación.

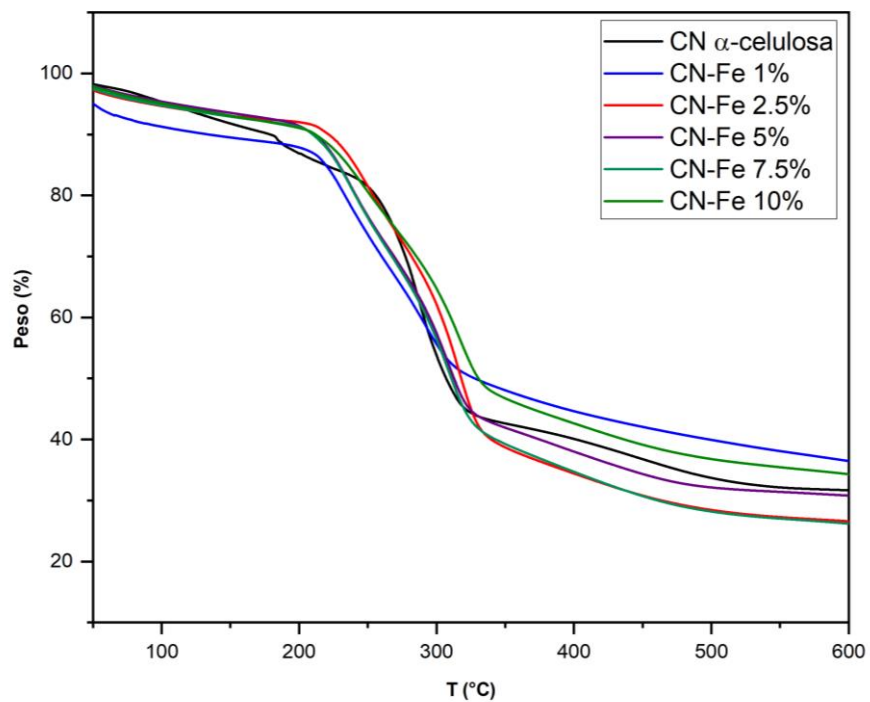


Figura 19 Termograma TGA de películas de nanocelulosa a diferentes concentraciones de Fe

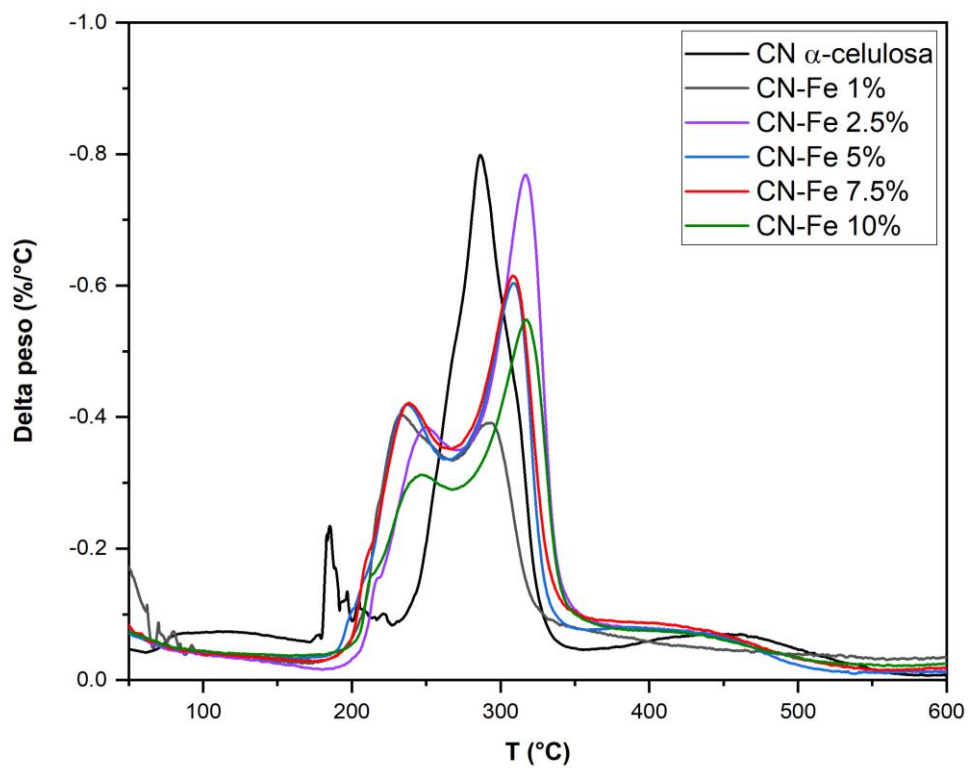
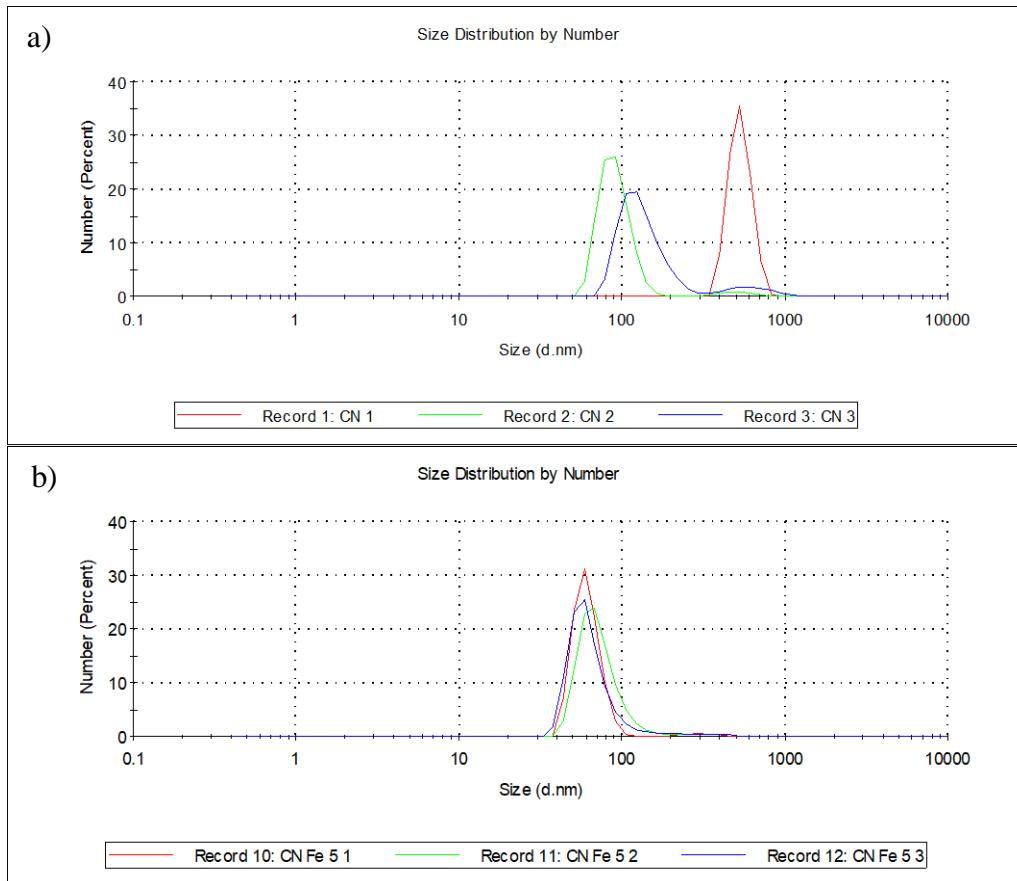


Figura 20 Termograma DTG de películas de nanocelulosa a diferentes concentraciones de Fe

3.3 Difracción de luz dinámica (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) es una herramienta muy útil para la determinación de tamaños de partícula. En la figura 21 se observa la distribución de tamaños de partículas de tres películas con concentraciones de hierro diferente. A pesar de las diferentes concentraciones de hierro todas presentan un tamaño de partícula similar alrededor de los 100 nm, que podemos relacionar con la longitud de la partícula. Además, el análisis muestra en cada grafica una repetitividad en el cálculo del tamaño de partícula, confirmando las medidas. Lo cual las coloca dentro de los nanocristales, los cuales han reportado diámetros entre 2 y 20 nm y longitudes entre 100 y 600 nm.^[44]



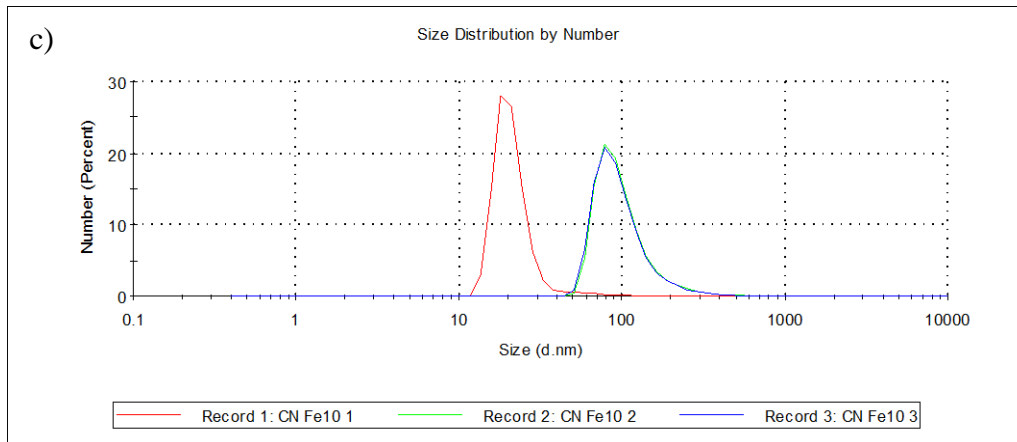
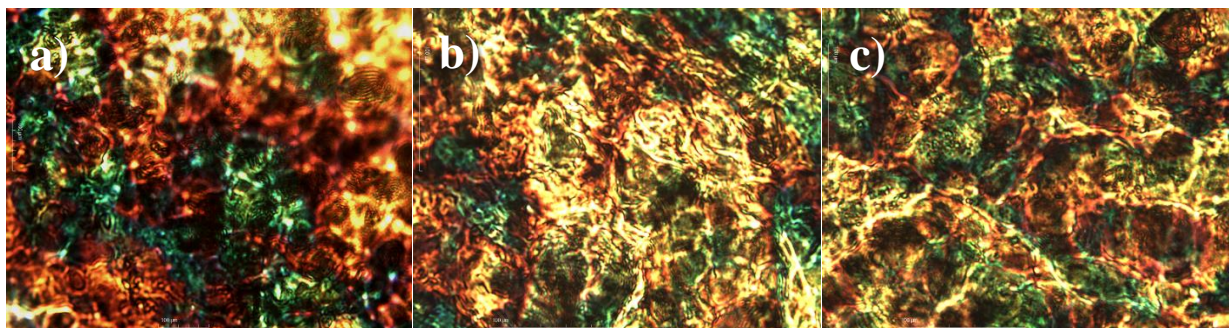


Figura 21 Distribución de tamaño de a) CN α -celulosa; b) CN-Fe 5%; y c) CN-Fe 10%.

3.4 Microscopio óptico

El microscopio óptico con luz polarizada nos ayuda a poder identificar sustancias cristalinas (minerales) o fibrosas y conocer su distribución en el material. Los materiales entre mayor concentración de Fe tenían presentaban una mayor rugosidad, por lo que las imágenes tomadas perdían cierto enfoque. En la figura 22 podemos observar las nanopartículas de hierro en tonos verdes y azules yendo a colores amarillos que representa la nanocelulosa, donde a menor porcentaje de Fe, las nanopartículas de hierro oxidadas tienden a formar grupos grandes concentrados, pero distribuidos en distintas áreas de la película. En la película de CN-Fe 5% los grupos concentrados de las nanopartículas de Fe se hicieron más pequeños y podemos observar una mejor distribución de los grupos a lo largo de la película.



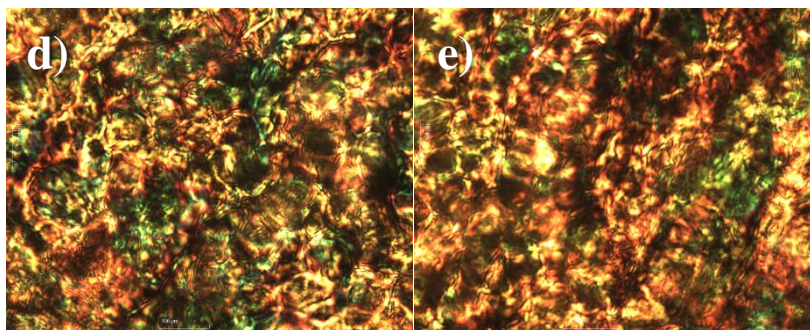


Figura 22 Imágenes del microscopio óptico con luz polarizada a 100 μm , de las películas CN-Fe con a) 1% w/w de Fe, b) 2.5% w/w de Fe, c) 5% w/w de Fe, d) 7.5% w/w de Fe y e) 10% w/w de Fe.

3.5 Titulación conductimétrica

Con la titulación conductimétrica es posible la determinación del grado de oxidación (DO) de muestras celulósicas, y así como el porcentaje de grupos sulfato/carboxilos presentes en la muestra. En la figura 23 se observa la curva generada por la titulación conductimétrica de la CN α -Celulosa. Se observa que la neutralización de los grupos carboxilos se da a los 13.49 ml de NaOH (0.01M). De acuerdo a la ecuación (2) se determinó el grado de oxidación de la muestra, obteniendo un DO de 0.0441 y con la ecuación (3) se obtuvo un contenido de grupos carboxilos de 1.21%. Este contenido de grupos carboxilos son ligeramente menor al mencionado en la literatura (1.93% en promedio) ^{[15][35]}, se asume que es debido al tamaño de la nanocelulosa, ya que en promedio hay menos cantidad de grupos carboxilos en la superficie causando que tengan una menor carga superficial.

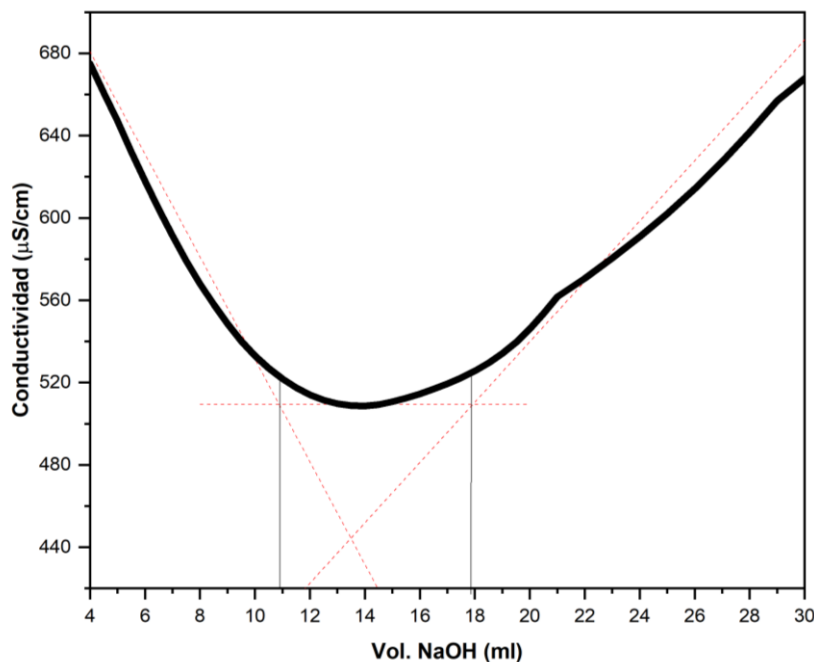


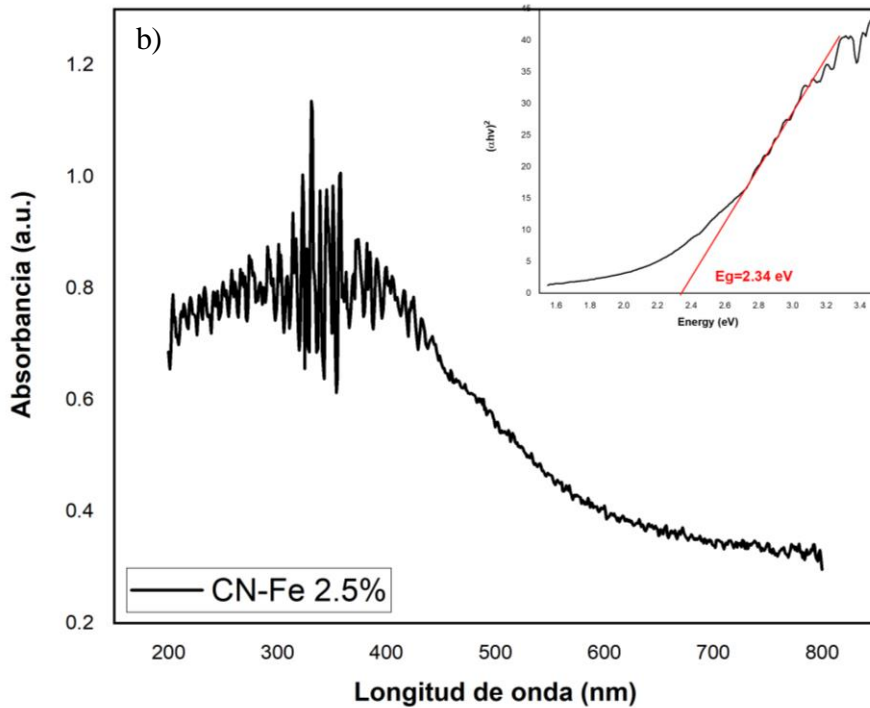
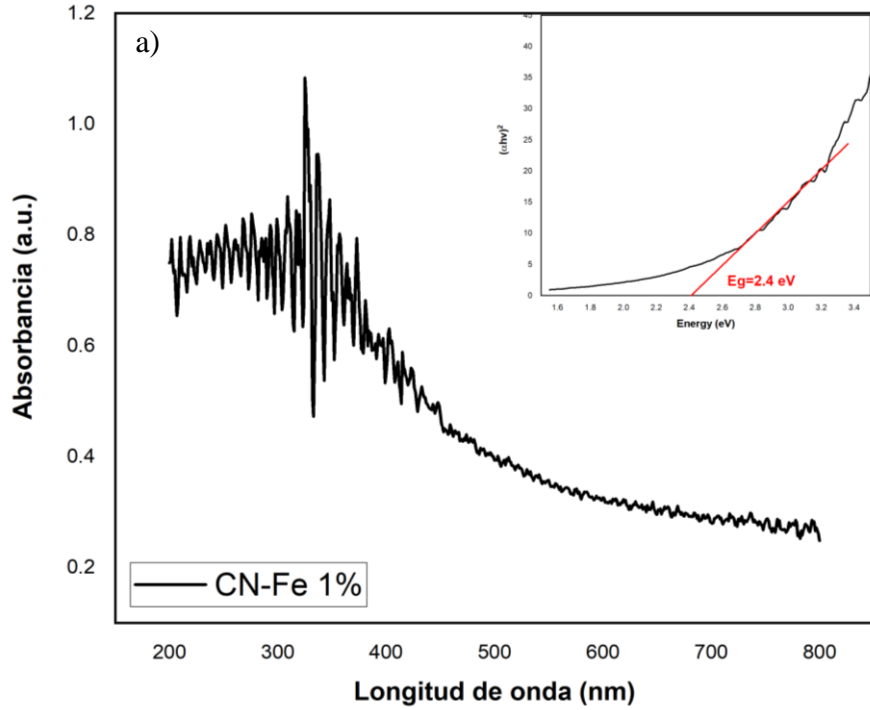
Figura 23 Curva de titulación conductimétrica.

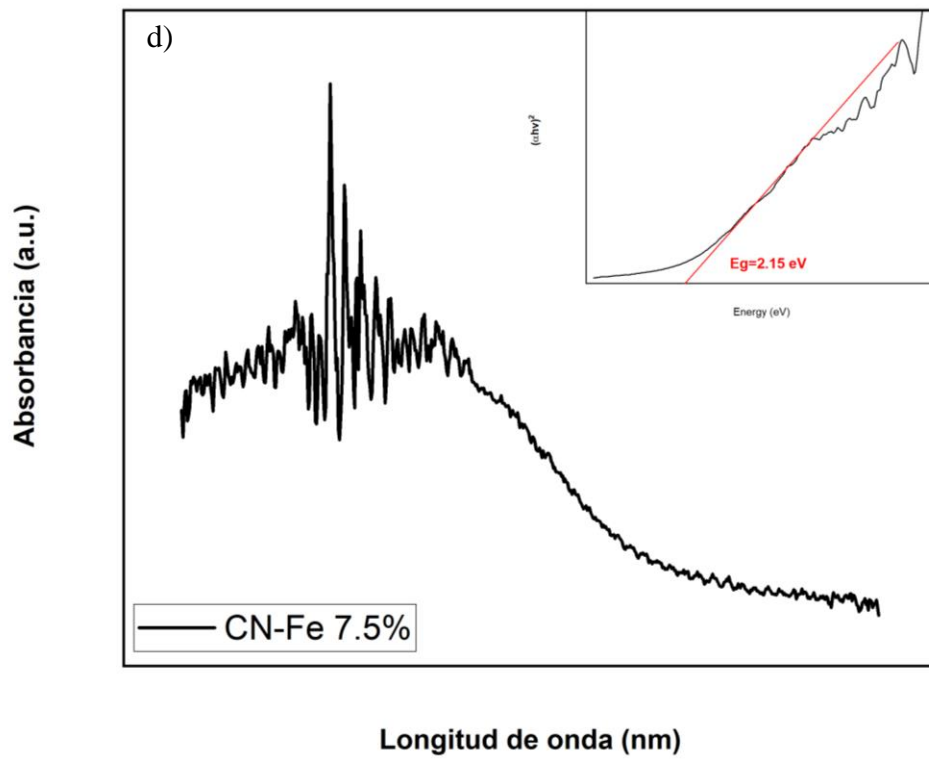
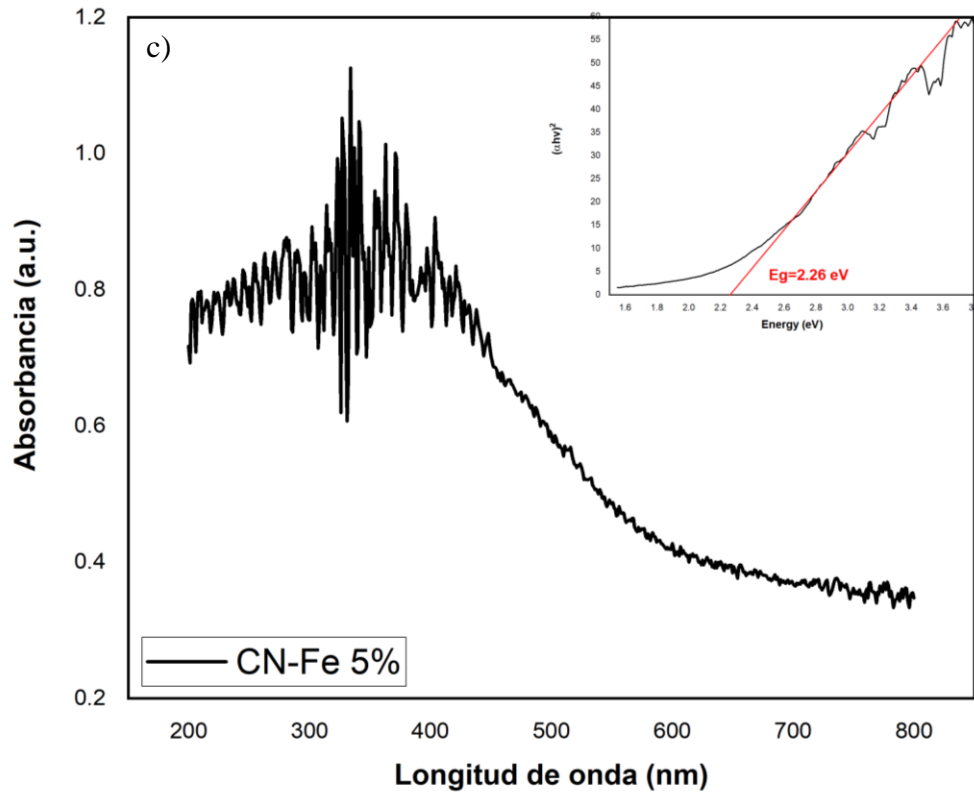
3.6 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La espectroscopia de reflectancia difusa nos ayuda a determinar las propiedades ópticas de los materiales. Los espectros de absorción UV-visible de las películas de nanocelulosa modificadas con Fe se muestra en la Figura 24. Las muestras exhiben un corto rango de absorción óptica a lo largo de la región de estudio (200-800 nm) exceptuando por la película de CN-Fe 10%, cuyo rango de absorción se encuentra entre 200 y 600 nm. Esto debido a un mayor contenido de óxido de hierro, el cual absorbe en mayor proporción en la región UV.

Aun así, las tres composiciones absorben en una gran porción del espectro visible, pero en distintas proporciones y con distinta intensidad. Se logra observar un incremento en la absorción óptica conforme aumenta el contenido de Fe. En cuanto a la región UV, las cinco películas poseen una absorción muy parecida, ya que presentan un fuerte máximo de absorción por debajo de 400

nm, el cual aumenta conforme la concentración de Fe que se encuentra en las películas incrementa. Este desplazamiento hacia el rojo se puede atribuir a las aglomeraciones en las muestras. [61]





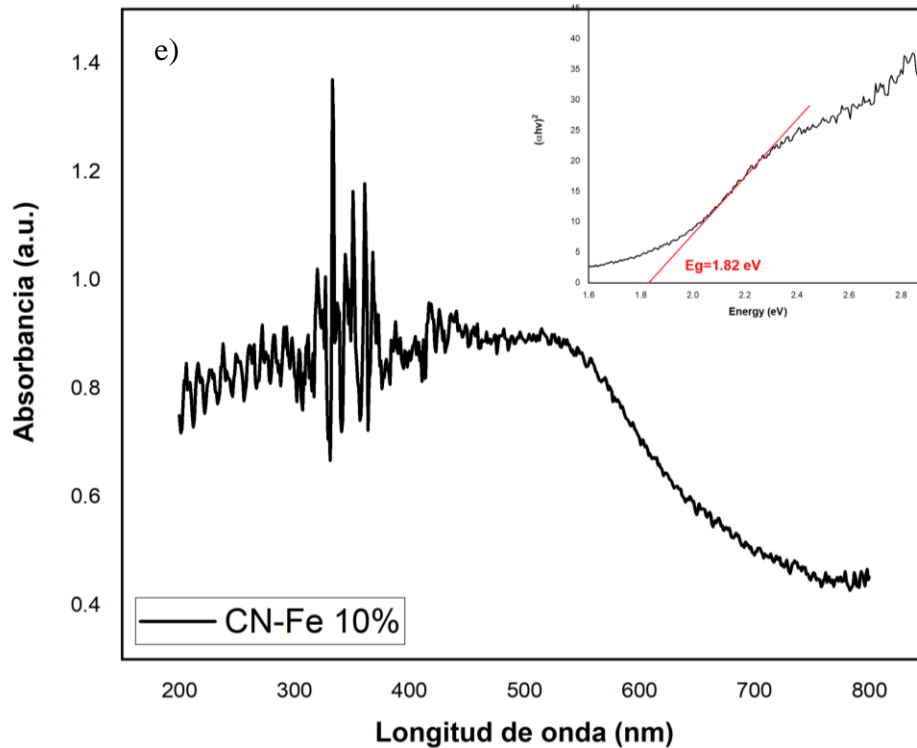


Figura 24 Espectros de absorción UV-Vis, modalidad de reflectancia difusa, en función de la longitud de onda para las películas de CN-Fe con concentraciones a) 1% de Fe b) 2.5% de Fe c) 5% de Fe d) 7.5% de Fe y e) 10% de Fe.

Para el análisis de la banda prohibida de energía (E_g) se tomó en cuenta la función Kumbelka Munk:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

donde α es el coeficiente de absorción, ν es la frecuencia de la luz y n es la constante de proporcionalidad. ^[62] Siguiendo el modelo Tuac se estimó el band gap óptico y el modo de transición del semiconductor realizando un gráfico con los datos obtenidos con la espectroscopia de reflectancia difusa a diferentes longitudes de onda de $[F(R_\infty) h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$. En dicho gráfico se traza una línea tangente al punto de inflexión y el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal es en band gap, como se exhibe en la figura 24. ^[71] El E_g calculado correspondiente

para las películas de CN-Fe obtenidas de UV-Vis se enumeran en la Tabla 3, que para los cinco casos se encuentran por debajo de los 2.5 eV. De la tabla 3 observamos que el band gap disminuye al aumentar el porcentaje de Fe, debido a la interacción entre las nanopartículas de hierro oxidadas y esqueleto de las nanocelulosa. ^[63] Con los valores estimados, se conoce la mínima energía requerida para promover sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Comparando los resultados obtenidos con las propiedades de otros materiales, el band gap de las películas se encuentra en el rango de un semiconductor (1-3 eV). Mostrando un band gap más amplio que el del grafeno (0 eV) y similar al obtenido del óxido de rutenio (2.2 eV), los cuales son materiales usados como electrodos de supercapacitores. ^{[72][73][74]}

Tabla 3. Gap de banda óptica de películas CN-Fe con diferentes porcentajes de Fe.

Muestras con diferentes % de Fe	Band gap (eV)
1.0	2.4
2.5	2.34
5.0	2.26
7.5	2.15
10.0	1.82

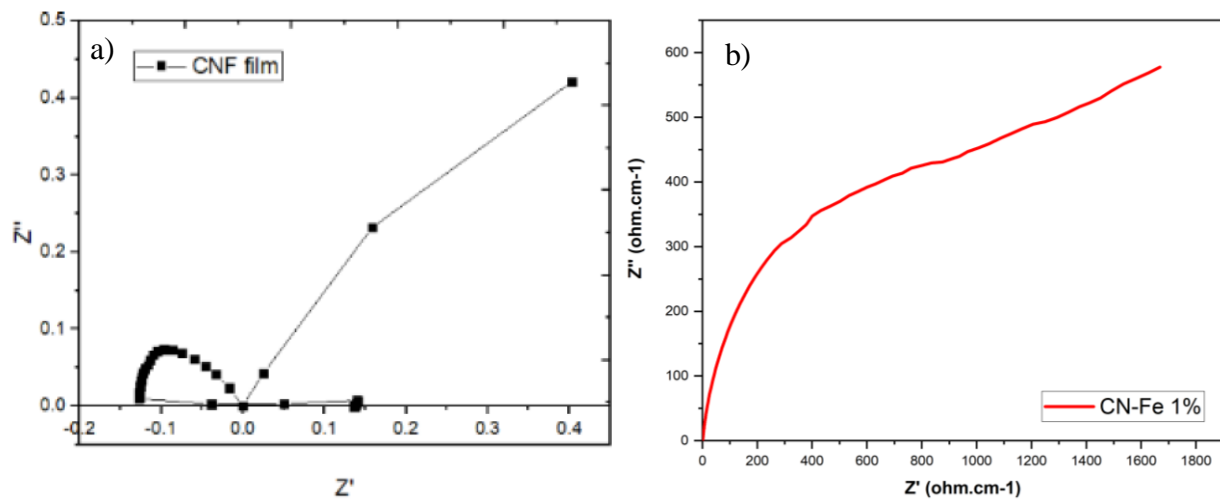
3.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Gracias a la espectroscopia de impedancia electroquímica es posible conocer las propiedades electroquímicas de un material incluso en medios poco conductores. En la figura 25 podemos observar el diagrama de Nyquist (correspondientes a la parte imaginaria Z'' frente a la parte real Z' de la impedancia compleja Z) mediante el cual se observan los espectros de impedancia electroquímica. Las películas fueron analizadas en un sistema de celda seca utilizando

dos electrodos de Cu entre los cuales se colocaba la película con el electrolito (Cu/película-KOH/Cu).

En el caso del sistema Cu/CNF-KOH/Cu la impedancia total del electrodo corresponde a la del circuito equivalente de Randles donde podemos observar que en altas frecuencias se forma un semicírculo cuyo diámetro corresponde a la resistencia de transferencia de electrones que controla la cinética en la interfaz del electrodo.^[67] En altas frecuencias el comportamiento mostrado en la figura 25 es debido a la resistencia de transferencia, mientras que en bajas frecuencias domina la difusión y se observa la impedancia de Warburg.^[46]

Sin embargo, en los demás sistemas la respuesta es diferente debido a la inclusión de las nanopartículas de hierro, acercándose más a un circuito equivalente sencillo formando parte de un semicírculo, pero no completándolo por la resistencia que impone la película.



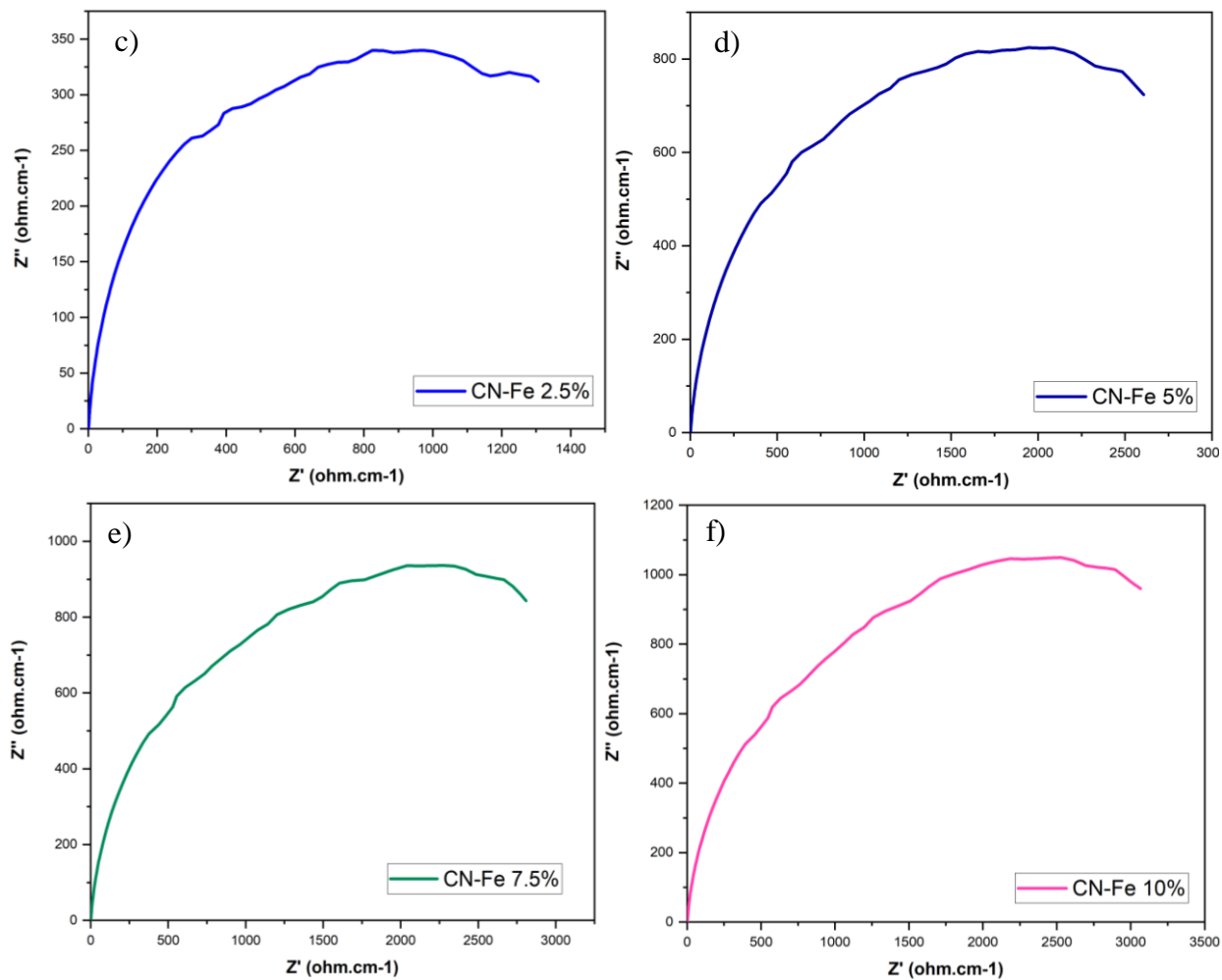
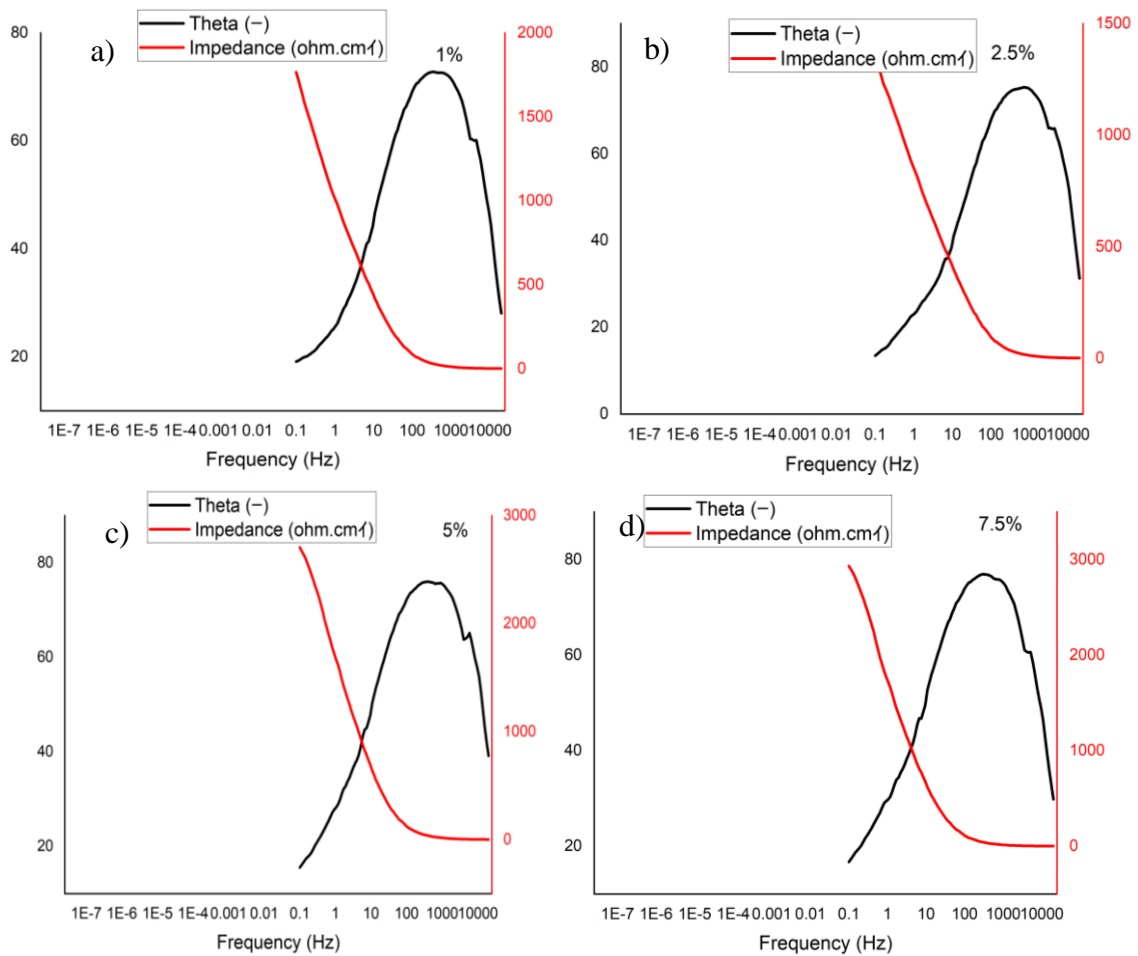


Figura 25 Diagrama de Nyquist de sistemas a) Cu/CNF-KOH/Cu b) Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu c) Cu/CN-Fe 2.5% - KOH/Cu d) Cu/CN-Fe 5% - KOH/Cu e) Cu/CN-Fe 7.5% - KOH/Cu f) Cu/CN-Fe 10% - KOH/Cu

Se observa en la figura 25 que conforme aumenta el porcentaje de Fe, el semicírculo tiende a incrementar por que indica una mayor resistencia a la trasferencia de carga (R_p). Además, no se muestra un comportamiento muy diferente entre los sistemas con Fe por lo que se infiere que no hubo un cambio en proceso del sistema. Las gráficas correspondientes de ángulo de fase vs. frecuencia (BODE) para los sistemas CNF, CN-Fe 1% en peso, 2.5% en peso, 5% en peso, 7.5% en peso y 10% en peso se muestran en la Figura 26. La constante de tiempo en alta frecuencia a aprox. 1000 Hz está relacionada con los semicírculos observados en los gráficos de Nyquist (doble

capa electroquímica). En este caso, una desviación mayor del ángulo de fase (Θ) del comportamiento puramente capacitivo se observa en altas frecuencias para las películas de CN-Fe de menor porcentaje de Fe indicativas de la introducción de un medio ligeramente más conductor en las películas con mayor concentración de Fe. El circuito equivalente usado para ajustar las gráficas es el mostrado en la figura 27.



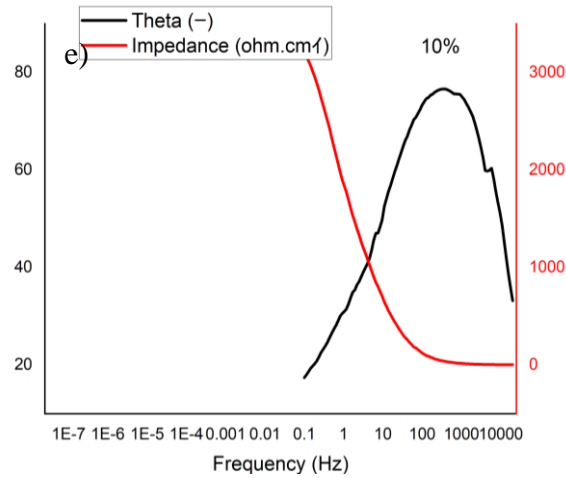


Figura 26 Diagrama de BODE de sistemas a) Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu b) Cu/CN-Fe 2.5% - KOH/Cu c) Cu/CN-Fe 5% - KOH/Cu d) Cu/CN-Fe 7.5% - KOH/Cu e) Cu/CN-Fe 10% - KOH/Cu

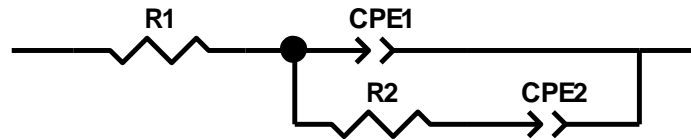


Figura 27 Circuito equivalente de Randle

El circuito equivalente representado en la Figura 27 sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p o R_2), la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s o R_1) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}), utilizando además el elemento de fase constante (CPE) el cual se usa en representación de la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido.^[48] Los diagramas de impedancia se ajustaron utilizando el circuito propuesto y el software ZVIEW.

Los valores obtenidos de este ajuste se muestran en la tabla 4. Como se exhibe en la tabla 4, la capacitancia es mayor para las películas con un porcentaje de Fe menor. Sin embargo, el electrodo Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu es el que mayor resistencia opone a la transferencia de carga por lo que el electrodo Cu/CN-Fe 2,5% - KOH/Cu es el que mejores propiedades posee, debido a la poca resistencia a la transferencia de carga y notable capacitancia. Con esto podemos comprobar que las películas poseen características favorables para la aplicación como supercapacitores. Según la literatura una película de nanofibras de celulosa con nanocubos de Ag / AgCl de 10% w/w (CNF-Ag / AgCl 10%) tiene unas propiedades de 3.78 de Rp y $9.3E^{-4}$ de Cdl, comparándolo con los valores obtenidos de la película CN-Fe 2.5%, se observa que la película con Fe presenta un resistencia y capacitancia ligeramente menores. Mostrando una mejora en la resistencia al tener un valor menor. ^[13]

Tabla 4. Resistencias y CPE

Sistema	Rs ($\Omega.cm^2$)	Rp ($\Omega.cm^2$)	CPE1 ($s^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	Cdl1 (F.cm ⁻²)	CPE2 ($s^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	Cdl2 (F.cm ⁻²)
Cu/CN-Fe 1% - KOH/Cu	1.119	9.5631E-4	0.92089	2.7166E-5	0.20811	6.2768E-4
Cu/CN-Fe 2.5% - KOH/Cu	0.85877	1.2608E-5	0.94889	2.0033E-5	0.19715	8.0489E-4
Cu/CN-Fe 5% - KOH/Cu	0.93063	5.4241E-5	0.93266	1.8995E-5	0.20297	3.8348E-4
Cu/CN-Fe 7.5% - KOH/Cu	1.236	1.7166E-4	0.94303	1.8997E-5	0.21551	3.5721E-4
Cu/CN-Fe 10% - KOH/Cu	1.235	8.9371E-5	0.93773	1.8292E-5	0.2255	3.2658E-4

3.8 Caracterización electroquímica

En la figura 28 registró el voltamperograma cíclico para el electrodo de carbono, el carbono modificado con CN-Fe (C/CN-Fe) en sus diferentes porcentajes de hierro 1%, 2.5%, 5%, 7.5% y 10%, utilizando una solución de buffer con pH de 4.2. Los materiales presentaron una estabilidad en el proceso oxido reducción en un potencial de 0-1 V. Entre los MOx que se han estudiado muchos presentan en determinadas condiciones una tendencia de oxidación o reducción en particular las especies de FeOx que se encuentran acopladas con una especie orgánica tienden a tener una mejora en sus propiedades electroquímicas. ^[49-51] En la figura 28 se observan los picos, anódico y catódico, bien definidos, variando el potencial de oxidación y reducción en aproximadamente 0.1 V al incrementar la velocidad de barrido, lo que indica que no hay complicaciones cinéticas en el proceso redox en las especies sobre la interface del electrodo de diamante dopado con boro (BDD).^[52] La variación lineal de la corriente, tanto anódica como catódica, con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido indica que la reacción redox sobre la superficie del BDD, es química y electroquímicamente reversible, y está controlada por la difusión linear semi-infinita.^[53] En el voltamperograma se observa que el material con 1% de Fe, presenta una actividad electroquímica moderada con una ligera tendencia a una reacción de reducción, al igual que el material con 2.5% y 7.5% todas presentando estabilidad electroquímica en el proceso. ^[54] Por otro lado, los materiales con 5 y 10% de Fe presentan una mayor amplitud en la corriente debido a una mayor actividad electroquímica. ^[55]

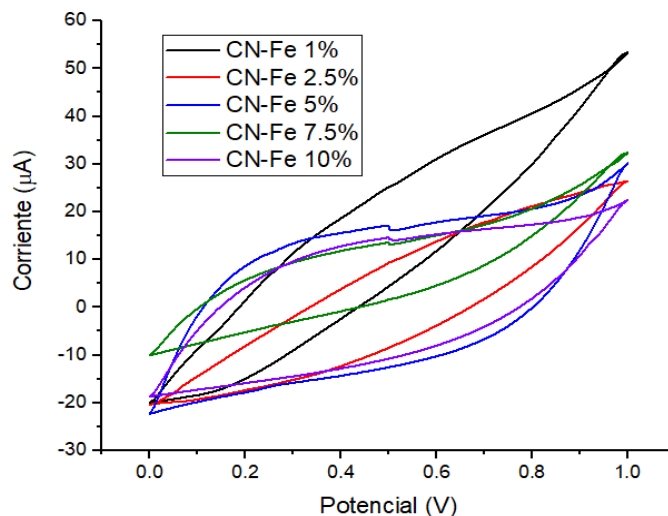
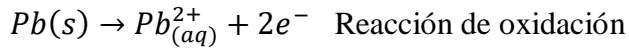
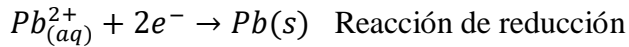


Figura 28 Voltamperograma cíclico de un electrodo carbono y electrodos de carbono modificados con CN-Fe (C/CN-Fe) en sus diferentes porcentajes de hierro 1%, 2.5%, 5%, 7.5% y 10%, utilizando una solución de buffer pH 4.2.

En la figura 29 se observan las curvas voltamperométricas para el electrodo de carbono y los electrodos de carbono modificado con CN-Fe, utilizando una solución de buffer pH 4.2 con 100 µg/L de Pb. En el CV se logra observar que todas las reacciones demuestran ser reversibles y tener un aumento en la respuesta de la corriente para los electrodos modificados con CN-Fe en comparación con el electrodo de carbono, siendo los electrodos modificados C/CN-Fe1% y C/CN-Fe5% los que presentan un mayor rango de corriente en su respuesta. Mayor generación de corriente sugiere que la CN-Fe facilitó la transferencia de electrones del electrolito al electrodo y hubo mayor difusión de Pb en la superficie del electrodo. ^[36] Por lo tanto, la cinética de transferencia de electrones es mejorada en el electrodo con C/CN-Fe 5%.

Para el material con 1% de Fe se aprecia que el proceso de reducción de Pb inicia cercano en -0.8 V, y en la reversibilidad el proceso de oxidación inicia en -0.45 V, naturalmente es más evidente el proceso de oxidación. ^[56]

La reacción que se desarrolla es la siguiente:



El electrodo C/CN-Fe 5% muestra un comportamiento similar al electrodo C/CN-Fe 1%, presentando un proceso de reducción de cercano a -0.82 V, siendo este proceso mucho menor que el electrodo de 1%. Sin embargo, el proceso de oxidación se presenta en -0.38V y, en este caso el proceso de oxidación es mayor que con el film de 1%. Esta curva tiene una marcada tendencia a la oxidación del Pb. ^[57] El resto de los electrodos presentan un comportamiento similar con base al proceso de reversibilidad, y al igual que las dos primeras estas también presentan una notoria tendencia a la reacción de oxidación.

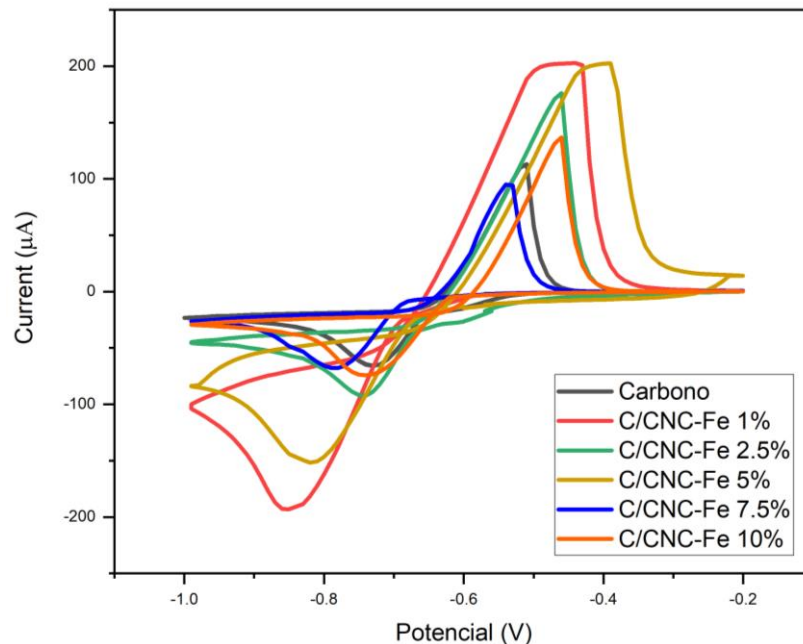


Figura 29 Voltamperograma cíclico de un electrodo carbono y electrodos de carbono modificados con CN-Fe (C/CN-Fe) en sus diferentes porcentajes de hierro 1%, 2.5%, 5%, 7.5% y 10%, utilizando una solución de buffer con 100 µg/L de Pb.

3.9 Prueba de aplicación: Cuantificación de plomo

Para la lectura de la cuantificación de plomo se usó el método de Voltametría diferencial de pulsos (DPV por sus siglas en ingles). Y con el fin de obtener una mejor lectura (bajo límite de detección) de los iones de Pb(II) con el electrodo C/CNC-Fe 5% se realizó una prueba para determinar el parámetro optimo del potencial de deposición, utilizando una solución de 5 μ M de Pb en un buffer de 4.4 pH.

En el análisis DPV el potencial de deposición es muy importante, por lo que se necesita optimizar para una mejor sensibilidad. La figura 30 muestra la respuesta DPV del Pb en un rango de potenciales desde -0.5V a -1.6V en un electrolito con un pH de 5. Se observa como en los potenciales más bajos los picos presentan mayores intensidades, obteniendo el máximo a un potencial de -1.4 V.

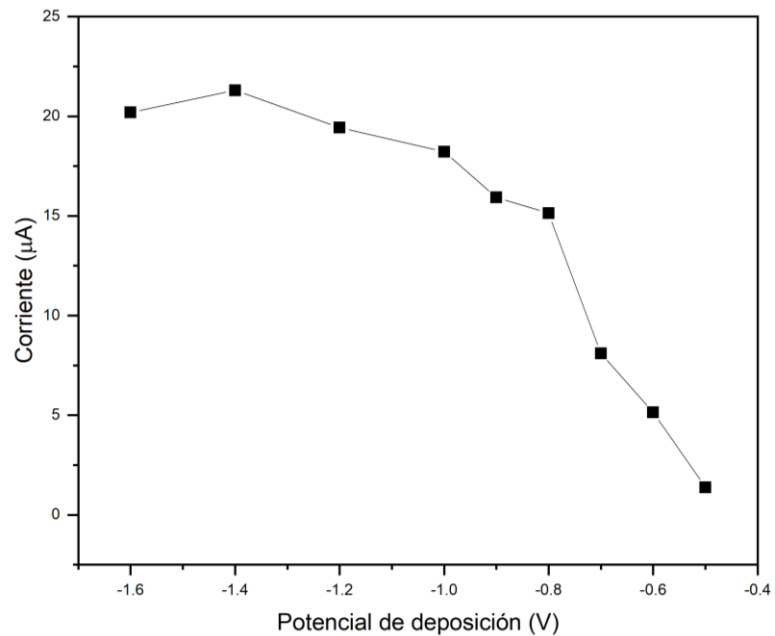


Figura 30 Optimización del parámetro experimental del potencial de deposición del electrodo C/CN-Fe 5%.

Con el parámetro optimizado del potencial de deposición se realizó el análisis de detección de los iones de Pb con un rango de concentraciones de Pb de 0.2 μM a 1.2 μM , como se observa en la figura 31(a). Donde se observa una buena linealidad con la concentración de Pb, como se muestra en la curva de calibración de la figura 31(b). La ecuación de la línea de tendencia entre 0.2 μM a 1.2 μM es $I/\mu\text{A} = 12.89833c/\mu\text{M} + 16.44$ con un coeficiente de correlación de 0.976. Obteniendo de esta manera un límite de detección (LOD) de 0.7021 utilizando el método de 3σ [37].

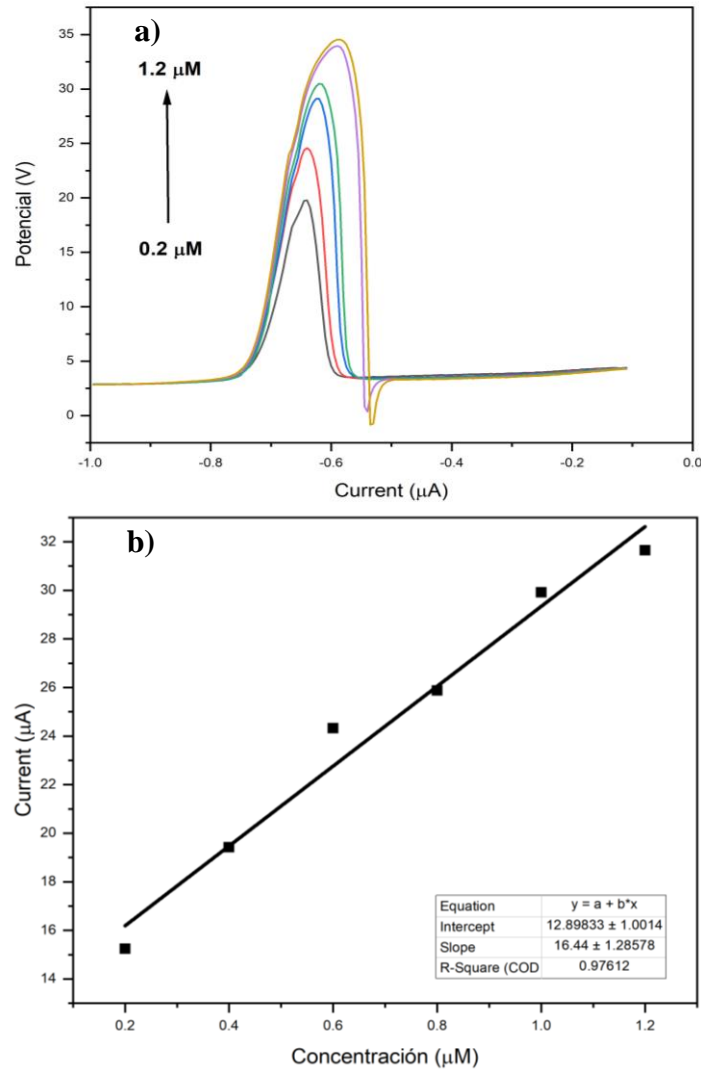


Figura 31 Respuesta de DPV sobre el electrodo C/CN-Fe 5% para la detección de (a) Pb(II) en un rango de concentración de 0.2 μM al 1.2 μM (b) curva de calibración de los picos de corriente del Pb(II).

En la tabla 5 se exhiben electrodos modificados que se han investigado en la literatura con el fin de cuantificar metales pesados en el agua por medio de la electroquímica. Como se observa en la tabla 5 el límite de detección obtenido del electrodo C/CN-Fe 5% es similar al obtenido en algunos de los trabajos probados anteriormente. Mostrando que el electrodo C/CN-Fe 5% puede ser utilizado para la detección de Pb(II), ya que posee una buena capacidad de detección.

Tabla 5. Tabla comparativa de electrodos modificados para la determinación de Pb

Material del electrodo	Analito	Rango de concentración (μM)	LOD (μM)	Ref.
Películas de diamante dopadas con boro	Pb(II)	1 - 22.5	1.399	38
Microesfera de carbono funcionalizada con amino	Pb(II)	0.5 - 1.2	0.05	39
Mini sensor de cobre modificado con bismuto	Pb(II)	1.3 - 13	0.8	40
Electrodo de diamante dopado con boro modificado con nanopartículas de antimonio	Pb(II)	0.2 - 2.41	0.12	41
Electrodo de carbono vítreo modificado con NP de Fe ₃ O ₄ cubiertas con TA	Pb(II)	0.4 - 1.1	0.04	36
Electrodos modificados con un éter de corona	Pb(II)	0.2 - 0.9	0.05	42
Carbono modificado con CNC-Fe 5%	Pb(II)	0.2 - 1.2	0.23	Trabajo presente

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del proyecto se sintetizaron películas de nanocelulosa modificadas vía in situ con nanopartículas de hierro oxidadas mediante el proceso de oxidación mediado por TEMPO. Y se analizaron las propiedades estructurales, químicas, electroquímicas y térmicas, para conocer las aplicaciones potenciales para este tipo de material.

En el análisis FTIR se analizó la interacción entre los compuestos. El espectro de las nanofibras de celulosa puras se vislumbraron los grupos funcionales característicos de la nanocelulosa que se tiene en bibliografía. Las películas con Fe presentan espectros similares al α -celulosa puro, cambiando únicamente las intensidades de los picos.

El análisis termogravimétrico (TGA) de las películas exhibió una buena estabilidad térmica por encima de los 300°C, teniendo algunas de las películas con Fe (CN-Fe 1 y 10%) mejor estabilidad térmica que la película con α -celulosa puro. Además, las películas con Fe mostraron mejorar temperatura máxima de degradación.

A través de la titulación conductimétrica se observó la presencia de grupos carboxilos (C=O, COO) en el α -celulosa generada por la conversión de grupos hidroxilos, obteniendo de esta forma un grado de oxidación de 0.0441 y un contenido de grupos carboxilos de 1.21%. Este contenido de grupos carboxilos son ligeramente menor al mencionado en la literatura (1.93%), se debido al tamaño de superficie de la nanocelulosa.

Mediante la caracterización de espectroscopia de reflectancia difusa se comprobó que las películas de CN-Fe presentan gran absorción óptica a lo largo de las regiones de luz UV y visible ($E_g < 2.5$ eV), siendo la película de CN-Fe 10% la que mayor rango de absorción presenta.

Presentando la siguiente tendencia en el band gap: CN-Fe 10% > CN-Fe 7.5% > CN-Fe 5% > CN-Fe 2.5% > CN-Fe 1%. Con lo cual la inclusión del Fe mejora las propiedades ópticas de la nanocelulosa.

El estudio electroquímico a través de la espectroscopia por impedancia electroquímica comprobó que las películas poseen buenas propiedades electroquímicas mostrando características para el desarrollo de supercapacitores. Siendo las películas con menor porcentaje de Fe, las que mayor capacitancia poseen. Por otro lado, el análisis de Voltamperometría cíclica de los electrodos de carbono modificados con CN-Fe mostró que las películas con una solución de buffer con un pH de 4.2 poseen una estabilidad en el proceso oxido-reducción con una ligera tendencia a una reacción de reducción. Además, presentaron una buena amplitud en la corriente, siendo las películas de CNC-Fe 5 y 10% las que mayor actividad electroquímica mostraron. Cuando se realizó el voltamperograma de los electrodos C/CN-Fe con una solución de buffer y 100µg/l de Pb se comprobó la reversibilidad del proceso exhibiendo una curva con los picos de oxidación y reducción, la cual que poseía una marcada tendencia a la oxidación del Pb. En este caso los electrodos modificado C/CN-Fe 1 y 5%, lograron una respuesta con mayor amplitud de corriente.

El estudio de cuantificación de plomo que se realizó por Voltametría diferencial de pulsos (DPV) tomando la película que mejor respuesta electroquímica había dado en la CV (CN-Fe 5%). Esta prueba demostró una buena respuesta en la cuantificación de plomo en comparación con otros electrodos mencionados en la literatura. Siendo una buena opción para esta aplicación.

Las películas de CN-Fe sintetizadas por oxidación mediada por TEMPO poseen excelentes propiedades estructurales, químicas, electroquímicas y térmicas que pueden ser aplicadas en diferentes procesos como en algunos electroquímicos. Sin duda la aplicación de Fe en la estructura

de la nanocelulosa consigue potenciar algunas de las propiedades que posee la nanocelulosa y cambiando la fuente de nanocelulosa se pueden obtener características diferentes que pueden mejorar el funcionamiento y las propiedades físicas del material.

REFERENCIAS

- (1) Alhaji M., Jeffrey W., Mira Abd Nor Mas, Mohamad N., (2020). *Electrochemical applications of nanocellulose*. Nanocellulose Based Composites for Electronics,. Pages 319-323 DOI: 10.1016/B978-0-12-822350-5.00013-8
- (2) Börjesson, M., Westman, G., (2015). *Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification and Properties*. Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. Pages 159-192 DOI: 10.5772/61899
- (3) Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2018). *Nanocellulose: Extraction and application*. Carbon Resources Conversion, 1, Pages 32-43. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.05.004
- (4) Castro C., Delgado F., (2016). *La nanocelulosa; propiedades y aplicaciones*. Boletín IIE. 56-60.
- (5) Cherian, B.M., Leão, A.L., Souza, S.F., Costa, L.M., Olyveira, G.M., Kottaisamy, M., Nagarajan, E.R., & Thomas, S. (2011). Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. Carbohydrate Polymers, 86, Pages 1790-1798. DOI:10.1016/j.carbpol.2011.07.009.
- (6) Del Campo Rodríguez-Barbero M., Ruiz E., Darder M., Aranda P., (2017). *Desarrollo de materiales biohíbridos funcionales mediante ensamblado de nanofibras de celulosa y sepiolita*. Pages 15-16
- (7) Santos, R., Neto, W.P., Silvério, H.A., Martins, D.F., Dantas, N.O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. Industrial Crops and Products, 50, Pages 707-714. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.08.049.
- (8) George J., Sabaphati SN., (2015). *Nanocristales de celulosa: síntesis, propiedades funcionales y aplicaciones*. Nanotechnology, Science and Applications, 8, Pages 45-54 DOI: 10.2147 / NSA.S64386
- (9) Huang, J., Dufresne A., Ning L., (2019). *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Pages 1-3 DOI: 10.1002/9783527807437

- (10) Klemm D., Heublein B., Fink Hans-Peter, Bohm A., (2005). *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Polymer Science, 44, Pages 3359-3393 DOI: 10.1002/anie.200460587
- (11) Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., et al. (2011). *Nanocelluloses: A new family of nature-based materials*. Angewandte Chemie International Edition, 50, 5438–5466 DOI: 10.1002/anie.201001273
- (12) R. Starbird Perez, (2013). *Study of organic materials to improve the electrical properties of the neural stimulation electrodes*. München: Verl. Dr. Hut.
- (13) Macclesh del Pino L. A., Morales A. B. Castro C. F., Leon U., (2021). *In situ synthesis of Ag/AgCl nanoparticles in a Cellulose nanofibers matrix via in situ: A conductive paper*. Cellulose 28, Pages 6339–6351 DOI: 10.1007/s10570-021-03922-7
- (14) Moon R., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., (2011). *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. Chem Soc Rev, Pages 3943-3944 DOI: 10.1039/c0cs00108b
- (15) Pulido E., Morales A., Castro C., Koschella A., Heinze T., (2019). *Upgrading Euphorbia Antisyphilitica fiber compost: A waste material turned into nanocrystalline cellulose*. Industrial crops and products, 160, Pages 113111 DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113111
- (16) Siquera, G., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). *Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation properties and applications*. Polymers, 2, Pages 728–765. DOI: 10.3390/polym2040728
- (17) Vanderfleet M., Cranston E., (2020). *Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals*. Nature Reviews Materials Pages 1-17 DOI: 10.1038/s41578-020-00239-y
- (18) X. Du, Z. Zhang, W. Liu, Y. Deng, (2017). *Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices-a review*, Nano Energy, 35, Pages 299-320, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.001.
- (19) Xinyun Wu, (2016). *Conductive Cellulose Nanocrystals for Electrochemical Applications*. Materials Science. Universidad de Waterloo
- (20) Xinyun Wu¹, Juntao Tang, Yuchen Duan, Aiping Yu¹, Richard M Berry, Kam C Tam, (2014). *Conductive Cellulose Nanocrystals with High Cycling Stability for Supercapacitor Applications*, The Royal Society of Chemistry. Pages 1-7 DOI: 10.1039/C4TA04929B

- (21)Rodriguez, Carolina, Chavez Leonardo, Sepulveda Selene, (2016). *Obtención de nanocelulosa a partir del agave salmiana y su uso en la preparación de películas conductoras*. Universidad autónoma de Nuevo León
- (22)Kim, J., Shim, B.S., Kim, H.S., Lee, Y., Min, S., Jang, D., Abas, Z., & Kim, J. (2015). *Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials. International journal of precision engineering and manufacturing-green technology* Vol. 2, Pages. 197-213. DOI: 10.1007/s40684-015-0024-9
- (23)Campos, E.A., Pinto, D.V., Oliveira, J.I., Mattos, E.D., & Dutra, R.D. (2015). *Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review*. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 7(3), Pages 267–276 DOI: 10.5028/jatm.v7i3.471
- (24)Mishra, D., Arora, R., Lahiri, S., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2014). *Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method*. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50, Pages 628–631. DOI: 10.1134/s2070205114050128
- (25)Lyufei Chen, Shruti Sharma, Richard E Darienzo and Rina Tannenbaum (2020). *Decoration of cellulose nanocrystals with iron oxide nanoparticles*. *Materials Research Express*, 7(5), Pages 1-9 DOI:10.1088/2053-1591/ab8a82
- (26)Nogi M., Karakawa M., Komoda N., Yagyu H., Nge T.T., (2015). *Transparent conductive nanofiber paper for foldable solar cells*. *Scientific Reports*, 5, Pages 1-7 DOI:10.1038/srep17254
- (27)Isogai, A., Saito, T., Kimura, S. & Nishiyama, Y. (2007). *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*. *Biomacromolecules*, 8, Pages 2485–2491. DOI:10.1021/bm0703970
- (28)Liang, H., Liu, K., & Ni, Y. (2015). *Synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ via sol–gel methods using cellulose nano-crystals (CNC) as template and its photo-catalytic properties*. *Materials Letters*, 159, Pages 218–220 DOI:10.1016/j.matlet.2015.06.103
- (29)Zhang, X., Sun, H., Tan, S., Gao, J., Fu, Y., & Liu, Z. (2019). *Hydrothermal synthesis of Ag nanoparticles on the nanocellulose and their antibacterial study*. *Inorganic Chemistry Communications*, 100, 44–50. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.012

- (30)Castro-Guerrero, C. F., & Gray, D. G. (2014). *Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate*. Cellulose, 21(4), Pages 2567–2577. DOI: 30:10.1007/s10570-014-0308-1
- (31)Park, M., Cheng, J., Choi, J., Kim, J., & Hyun, J. (2013). *Electromagnetic nanocomposite of bacterial cellulose using magnetite nanoclusters and polyaniline*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102, Pages 238–242. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2012.07.046
- (32)Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P. W., & Boon, J. J. (1994). *Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study*. Carbohydrate Research, 262(1), Pages 27–47. DOI: 10.1016/0008-6215(94)84003-2
- (33)Rai K. Singh (2013). *Methylcellulose synthesis from corn cobs study of the effect of solvent 421 conditions on product properties by thermal analysis*. J. Therma. Anal. Calorim.
- (34)Foster, E. J., Moon, R. J., Agarwal, U. P., Bortner, M. J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., Youngblood, J. (2018). *Current characterization methods for cellulose nanomaterials*. Chemical Society Reviews, 47(8), Pages 2609–2679. DOI:10.1039/c6cs00895j
- (35)Castro-Guerrero, C. F., & Gray, D. G. (2014). *Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate*. Cellulose, 21(4), Pages 2567–2577. DOI:10.1007/s10570-014-0308-1
- (36)Deshmukh, Sujit; Kandasamy, Ganeshlenin; Upadhyay, Ravi Kant; Bhattacharya, Gourav; Banerjee, Debosmita; Maity, Dipak; Deshusses, Marc A.; Roy, Susanta Sinha (2017). *Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 788, Pages 91–98. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.01.064
- (37)J. Mocak, A.M. Bond, S. Mitchell, G. Scollary. *A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques*. Pure and Applied Chemistry. 69, 1997, Vol. 2, Pages 297-328. DOI: 10.1351/pac199769020297
- (38)Nurhayati, Ervin; Juang, Yaju; Rajkumar, Muniyandi; Huang, Chihpin; Hu, Chi-Chang (2015). *Effects of dynamic polarization on boron-doped NCD properties and on its performance for electrochemical-analysis of Pb (II), Cu (II) and Hg (II) in aqueous solution via direct LSV*. Separation and Purification Technology, 156, Pages 1047-1056., DOI: 10.1016/j.seppur.2015.07.022

- (39) Sun, Y.-F., Zhao, L.-J., Jiang, T.-J., Li, S.-S., Yang, M., & Huang, X.-J (2016). *Sensitive and selective electrochemical detection of heavy metal ions using amino-functionalized carbon microspheres*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 760(Complete), Pages 143–150, DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.11.028
- (40) L.C.S. Figueiredo-Filho, B.C. Janegitz, O. Fatibelilo-Filho, L.H. Marcolino-Junior, C.E. Banks (2013). *Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry*, *Analytical Methods*. Pages 202-207. DOI: 10.1039/C2AY26078F
- (41) Toghiani, K. E., Xiao, L., Wildgoose, G. G., & Compton, R. G. (2009). *Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an antimony nanoparticle modified boron-doped diamond electrode*. *Electroanalysis*, 21(10), Pages 1113-1118. DOI: 10.1002/elan.200904547
- (42) González-Calabuig, Andreu; Guerrero, David; Serrano, Núria; del Valle, Manel (2016). *Simultaneous Voltammetric Determination of Heavy Metals by Use of Crown Ether-modified Electrodes and Chemometrics*. *Electroanalysis*, 28(4), Pages 663–670. DOI:10.1002/elan.201500512
- (43) Boqué R. *El límite de detección de un método analítico*. Universidad Rovira I Virgili
- (44) Carchi, D. (2014). *Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo del banano para obtener nanocelulosa* (Tesis de licenciatura). Universidad de Cuenca, Ecuador.
- (45) Cuadros-Moreno, A., Pimentel, R.C., Martínez, E.S., & Fernández, J.C. (2014). *Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas*. *Latin-American Journal of Physics Education*, 8, 4314-1 a 4314-5.
- (46) Cesiulis, H., Tsyntsaru, N., Ramanavicius, A., & Ragoisha, G. (2016). *The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *NanoScience and Technology*, 3–42. DOI:10.1007/978-3-319-30198-3_1
- (47) Ramírez-Peralta, G. I., León-Silva, U., Nicho Díaz, M. E., & Valladares-Cisneros, M. G. (2018). *Effect of Equisetum arvense extract as corrosion inhibitor of A36 steel in sulfuric acid solution*. *Materials and Corrosion.*, 69, Pages 1631–1637. DOI:10.1002/maco.201810119

- (48) Vázquez J., Igual A. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. aplicación a una aleación biomédica de co-cr-mo*. Universidad Politécnica de Valencia
- (49) Jin, B., Liu, A.-H., Liu, G.-Y., Yang, Z.-Z., Zhong, X.-B., Ma, X.-Z., ... Wang, H.-Y. (2013). *Fe₃O₄-pyrolytic graphite oxide composite as an anode material for lithium secondary batteries*. *Electrochimica Acta*, 90, Pages 426–432. DOI:10.1016/j.electacta.2012.11.114
- (50) Lv, H., Jiang, R., Li, Y., Zhang, X., & Wang, J. (2015). *Microemulsion-mediated hydrothermal growth of pagoda-like Fe₃O₄ microstructures and their application in a lithium-air battery*. *Ceramics International*, 41(7), Pages 8843–8848. DOI:10.1016/j.ceramint.2015.03.114
- (51) Lei, Y., Lu, J., Luo, X., Wu, T., Du, P., Zhang, X., ... Amine, K. (2013). *Synthesis of Porous Carbon Supported Palladium Nanoparticle Catalysts by Atomic Layer Deposition: Application for Rechargeable Lithium–O₂ Battery*. *Nano Letters*, 13(9), Pages 4182–4189. DOI:10.1021/nl401833p
- (52) YU, Z., WANG, J., WEI, Q., MENG, L., HAO, S., & LONG, F. (2013). *Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(5), Pages 1334–1341. DOI:10.1016/s1003-6326(13)62601-1
- (53) Show, Y., Witek, M. A., Sonthalia, P., & Swain, G. M. (2003). *Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes*. *Chemistry of Materials*, 15(4), Pages 879–888. DOI:10.1021/cm020927t
- (54) Lee, K. K., Deng, S., Fan, H. M., Mhaisalkar, S., Tan, H. R., Tok, E. S., ... Sow, C. H. (2012). *α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials*. *Nanoscale*, 4(9), Page 2958. DOI:10.1039/c2nr11902a
- (55) Brown, I. J., & Sotiropoulos, S. (2001). *Electrodeposition of Ni from a high internal phase emulsion (HIPE) template*. *Electrochimica Acta*, 46(17), Pages 2711–2720. DOI:10.1016/s0013-4686(01)00481-9

- (56) V Ganesh; V Lakshminarayanan (2004). *Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique*. 49(21), Pages 3561–3572. DOI:10.1016/j.electacta.2004.03.024
- (57) Honghong Nan, Liutao Yu, Wenqin Ma, Bayou Geng, Xiaojun Zhang (2015). *Flexible Superior Electrode Architectures Bases on Three-dimensional Porous Spinous α -Fe₂O₃ with High Performance as Supercapacitor*. The Royal Society of Chemistry DOI:10.1039/c0xx00000x.
- (58) Cottis R., Turgoose S., (1999) *Electrochemical impedance and noise*, NACE publications, USA, Page 149.
- (59) Ulises Piratoba, Enrique Vera, Cesar Ortiz (2009). *Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica*. DYNA, 77(162), Pages 13-19.
- (60) Metrohm (2019). *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles*.
- (61) Kumar, S. S., Venkateswarlu, P., Rao, V. R., & Rao, G. N. (2013). *Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles*. International Nano Letters, 3(1), Pages 1-6. DOI:10.1186/2228-5326-3-30
- (62) Elshypany, R., Selim, H., Zakaria, K., Moustafa, A. H., Sadeek, S. A., Sharaa, S. I., ... Nada, A. A. (2021). *Elaboration of Fe₃O₄/ZnO nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation*. Environmental Technology & Innovation, 23, 101710. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101710
- (63) Ding, D., Yan, X., Zhang, X., He, Q., Qiu, B., Jiang, D., ... Wei, S. (2015). *Preparation and enhanced properties of Fe₃O₄ nanoparticles reinforced polyimide nanocomposites*. Superlattices and Microstructures, 85, Pages 305–320. DOI: 10.1016/j.spmi.2015.03.008
- (64) Ciciliati, M. A., Silva, M. F., Fernandes, D. M., de Melo, M. A. C., Hechenleitner, A. A. W., & Pineda, E. A. G. (2015). *Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization*. Materials Letters, 159, Pages 84–86. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.06.023
- (65) Gómez S. (2019). *Caracterización de las propiedades ópticas de un material híbrido magnético compuesto de polivinil butiral con nanopartículas de óxido de hierro*. Universidad Autónoma de Nuevo León.

- (66) Edwin Alberto Murillo, Ángela Mercedes Raba, Miryam Rincón (2018). *Efecto de la concentración de hierro en las propiedades del nb2o5 con posible aplicación fotocatalítica*. Cienc. Ing. Neograd. vol.28 no.2. DOI: 10.18359/rcin.2669
- (67) Kontos, A. I., Likodimos, V., Stergiopoulos, T., Tsoukleris, D. S., Falaras, P., Rabias, I., Schmuki, P. (2009). *Self-Organized Anodic TiO₂Nanotube Arrays Functionalized by Iron Oxide Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 21(4), Pages 662–672. doi:10.1021/cm802495p
- (68) Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). *Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications*. Carbohydrate Polymers, 94(1), Page 157. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033
- (69) Vanderfleet M., Cranston E., (2020). *Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals*. Nat Rev Mater 6, Pages 124–144 DOI: 10.1038/s41578-020-00239-y
- (70) Orrabalis, Camilo. *Characterization of Nanocellulose Obtained from Cereus Forbesii (a South American cactus)*. Materials Research. 2019, v. 22, n. 6 DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0243.
- (71) García R., Ramírez R., Gelover S., Gutiérrez A. (2015). *Valorización de escoria metalúrgica de la industria del cobre como fotocatalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- (72) Patake, V. D., & Lokhande, C. D. (2008). Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application. Applied Surface Science, 254(9), 2820–2824. DOI:10.1016/j.apsusc.2007.10.044
- (73) Kan, E., Ren, H., Wu, F., Li, Z., Lu, R., Xiao, C., ... Yang, J. (2012). Why the Band Gap of Graphene Is Tunable on Hexagonal Boron Nitride. The Journal of Physical Chemistry C, 116(4), 3142–3146. DOI:10.1021/jp2106988
- (74) Aldma I., (2015). *Electrodos para supercondensadores obtenidos por electrodeposición*. Universidad autónoma de Madrid