



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

“Obtención de nanofibras de celulosa de residuos de cáscara de naranja y de *Hibiscus sabdariffa* por *electrospinning*”

TESIS COLECTIVA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

Presentan

VALERIA DE JESÚS OSALDE IBARRA

CLAUDIA GUADALUPE PEDRAZA YAÑEZ

DIRIGIDA POR

DRA. CLAUDIA ELENA PÉREZ

CODIRIGIDA POR

DRA. SUSANA MERAZ DÁVILA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2021.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Obtención de nanofibras de celulosa de residuos de
cáscara de naranja y de Hibiscus sabdariffa por
electrospinning

por

Valeria de Jesús Osalde Ibarra
Claudia Guadalupe Pedraza Yáñez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQLIN-228089-0323-323



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Obtención de nanofibras de celulosa de residuos de cáscara de naranja y de *Hibiscus sabdariffa* por *electrospinning*”

TESIS COLECTIVA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

Presentan

VALERIA DE JESÚS OSALDE IBARRA
CLAUDIA GUADALUPE PEDRAZA YAÑEZ

DIRIGIDA POR

DRA. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA

CODIRIGIDA POR

DRA. SUSANA MERAZ DÁVILA

Sinodales

DRA. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA
Director

DRA. SUSANA MERAZ DÁVILA
Codirector

DR. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES
Sinodal

DR. JOSÉ SANTOS CRUZ
Sinodal

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Residuos	1
1.2. Fibras naturales	1
1.2.1. Celulosa	2
1.2.2. Hemicelulosa	4
1.2.3. Lignina	4
1.3. Nanocelulosa	4
1.3.1. Nanofibras de celulosa	5
1.3.1.1. Usos de nanofibras de celulosa	5
1.4. Extracción de celulosa	5
1.4.1. Extracción química	5
1.4.2. Extracción mecánica	7
1.4.2.1. Explosión de vapor	7
1.5. Naranja	8
1.6. <i>Hibiscus sabdariffa</i>	8
1.7. Electrohilado	9
1.7.1. Parámetros de la solución	10
1.7.1.1. Concentración de la solución	10
1.7.1.2. Viscosidad de la solución	10
1.7.1.3. Tensión superficial	11
1.7.1.4. Conductividad de la solución	11
1.7.1.5. Efecto dieléctrico del disolvente	11
1.7.2. Parámetros del proceso	11

1.7.2.1.	Voltaje	11
1.7.2.2.	Flujo de salida	11
1.7.2.3.	Distancia entre la punta de la aguja y el plato colector	11
1.7.2.4.	Parámetros ambientales	12
1.8.	Caracterización de materiales poliméricos	12
1.8.1.	Termogravimetría (TGA)	12
1.8.2.	Espectrofotometría infrarroja	14
1.8.3.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	14
2.	HIPÓTESIS	15
3.	OBJETIVOS	16
3.1.	Objetivo general	16
3.2.	Objetivos específicos	16
4.	METODOLOGÍA	17
4.1.	Materiales	17
4.1.1.	Materiales	17
4.1.2.	Equipo	18
4.2.	Métodos	18
4.2.1.	Recolección de cáscara de naranja	18
4.2.2.	Recolección de <i>Hibiscus sabdariffa</i>	19
4.2.3.	Extracción	19
4.2.3.1.	Pretratamiento	19
4.2.3.1.1.	Desengrasado de las muestras de cáscara de naranja	19
4.2.3.2.	Extracción en tres etapas	19
4.2.3.2.1.	Prelavado	19
4.2.3.2.2.	Blanqueamiento	20
4.2.3.2.3.	Hidrólisis ácida	22
4.2.3.3.	Extracción de celulosa asistida con explosión de vapor	23
4.2.3.3.1.	Explosión de vapor de fibras	23
4.2.3.3.2.	Blanqueamiento de las fibras	23

4.2.3.3.3. Hidrólisis ácida	24
4.2.4. Disolución de celulosa	25
4.2.4.1. Hidrólisis de pulpa de celulosa usando un DES	25
4.2.4.2. Disolución de celulosa en TFA	26
4.2.5. Electrohilado	26
4.3. Caracterización de las nanofibras obtenidas	26
4.3.1. TGA-DSC	26
4.3.2. FTIR	27
4.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	27
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
5.1. Recolección	28
5.1.1. Residuos de naranja	28
5.1.2. Residuos de flor de <i>Hibiscus Sabdariffa</i>	28
5.2. Extracción de celulosa	29
5.2.1. Pretratamiento	29
5.2.2. Método de extracción en tres etapas	300
5.2.3. Extracción asistida con explosión de vapor	333
5.3. Caracterización de la celulosa extraída	344
5.3.1. TGA y sus derivadas	344
5.3.2. FTIR	38
5.4. Disolución de celulosa y electrohilado	46
5.4.1. Hidrólisis de pulpa de celulosa usando un DES	46
5.4.2. Disolución de celulosa en TFA	47
5.5. Caracterización de las fibras	48
5.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
6. CONCLUSIONES	52
7. REFERENCIAS	54

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro

1	Resultados de recolección de residuos de naranja.	28
2	Resultados de recolección de residuos de flor de Hibiscus Sabdariff	299
3	Rendimiento de cascara de naranja por el metodo de tres etapas.	31
4	Rendimiento de Hibbiscus sabdarifa por el metodo de tres etapas.	31
5	Rendimiento de cáscara de naranja con explosión de vapor.	34
6	Rendimiento de flor de Hibiscus sabdarifa con explosión de vapor.	344
7	Grupos funcionales en materiales lignocelulósicos (Morán y col., 2017).	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		
1	Ilustración del modelo de pared celular con complejo lignocelulósico (Sticklen, 2008).	2
2	Ilustración de la composición de la pared celular (Álvarez y col., 2019).	3
3	Estructura de la celulosa (Corchón,2021).	3
4	Efecto del pretratamiento en el material lignocelulósico (Mood y col., 2013).	6
5	Ensamble del sistema de electrohilado.	10
6	Termograma o curva de termogravimetría (Sierra y col.,2009).	13
7	Proceso del proceso de obtención de la materia prima.	18
8	Proceso de prelavado.	20
9	Proceso de blanqueamiento.	21
10	Proceso de hidrólisis ácida.	22
11	Proceso para explosión de vapor de las fibras.	23
12	Procedimiento de blanqueamiento de las fibras.	24
13	Proceso de hidrólisis ácida.	25
14	Preparación de los solventes eutécticos profundos (DES).	25
15	Proceso de disolución de la celulosa en ácido trifluoroacético (TFA).	26
16	a) Autoclave adaptado, b) Aceites esenciales extraídos.	30
17	a) Naranja sin tratamiento, b) Naranja desengrasada, c) Naranja prelavada, d) Naranja blanqueada y e) Producto obtenido de la extracción.	30

18	a) Jamaica sin tratamiento, b) Jamaica recolectada, c) Jamaica prelavada, d) Jamaica blanqueada, e) Producto obtenido de la extracción.	322
19	a) Cáscara de naranja sin tratamiento, b) Cáscara pretratada y c) Cáscara de naranja después del tratamiento alcalino, d) flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> sin tratar, e) flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> recolectada y f) flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> después del tratamiento alcalino.	32
20	a) Equipo usado para explosión de vapor, c) Celulosa extraída de cascara de naranja d) Celulosa extraída de flor Jamaica.	33
21	Curvas TGA y sus derivadas para celulosa a) comercial, b) extraída de flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> , c) Extraída de cáscara de naranja.	37
22	Comparación de curvas TGA para celulosa comercial, extraída de Jamaica y cascara de naranja.	38
23	Espectro FTIR de la celulosa comercial.	41
24	Espectro FTIR de celulosa extraída de flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> .	42
25	Espectro FTIR de celulosa extraída de cascara de naranja.	43
26	Espectro de la celulosa comercial, extraída de cáscara de naranja y extraída de flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> .	44
27	Influencia de la concentración de la solución polimérica en los entrelazamientos de cadenas, formación de fibras y la morfología final derivada del proceso de <i>electrospinning</i> (Rodríguez y col., 2019).	47
28	Figura.. Fibras de celulosa 4 % TFA como disolvente a) 1000x, b) 2500x.	48
29	Figura.. Fibras de celulosa/PVA 4 % 2500x, TFA como disolvente.	49

- 30 Fibras de celulosa 4.5 %, TFA como disolvente a) Zona 1 a 40 m μ , b) Zona 1 a 10 m μ , c) Zona 2 a 10 m μ , d) Zona 3 a 10 m μ . 51
- 31 Fibras celulosas/PVA 4.5 %, disolvente DSMO. a) Zona uno a 2500x, b) Zona 2 a 5000x, c) Zona tres a 10000x y d) Zona cuatro a 5000x. 51

RESUMEN

Alrededor del 56 % de los residuos generados en el país son orgánicos de los cuales la mayoría son generados en los mercados y negocios de alimentos. Estos residuos representan un gran problema ambiental ya que contribuyen a la lixiviación de suelos y acuíferos ya que no tienen un tratamiento adecuado. En esta tesis se emplea un método para la reutilización de los residuos de la cáscara de naranja y la flor de *Hibiscus sabdariffa* debido a su alto contenido de celulosa, la cual es un polisacárido, que consta de 3000 o más unidades de glucosa. El proceso se separó en tres grandes fases: en la primera se realizó la recolección, en la segunda la extracción de la celulosa mediante dos procesos, uno en tres etapas (prelavado, blanqueamiento e hidrólisis ácida) y otro mediante una extracción asistida por explosión de vapor. A partir de la extracción de la nanocelulosa cristalina se obtuvieron nanofibras de celulosa mediante la técnica de electrohilado. En la última fase la nanocelulosa cristalina se diluyó utilizando tres diferentes solventes: solventes profundos eutécticos (DES), ácido trifluoroacético TFA y dimetilsulfóxido (DMSO) para después realizar pruebas para encontrar las condiciones correctas de electrohilado. Los mejores resultados fueron obtenidos con las condiciones de 4.5 % p/v celulosa, flujo de 1000 $\mu\text{l}/\text{h}$, un voltaje de 20 Kv y distancia del colector de 10 cm, usando una mezcla de celulosa/PVA y DMSO como disolvente.

1. ANTECEDENTES

1.1. Residuos

Hoy en día la generación y el manejo de residuos representa un serio problema económico y ambiental. La cantidad de residuos sólidos urbanos (RSU) generados en el país durante el 2017 fue de 44.6 millones de toneladas al año, siendo un 51.6 % residuos orgánicos (SEMARNAT, 2017).

Está reportado que en México el 98 % de los residuos sólidos terminan en un relleno sanitario o en un tiradero a cielo abierto, siendo menos del 1 % de estos residuos que termina en combustión o composta (Rosario, 2016).

El municipio de Querétaro en el 2017 reportó que la cantidad de residuos generada fue de 716 184 toneladas que según cifras no oficiales para 2019 se aumentó hasta 2 236 730 toneladas. También se ha reportado en el 2016 que en Querétaro se recolecta el 96.5 % de residuos sólidos urbanos. Ante una creciente crisis ambiental se hace indispensable incentivar la recolección y uso de estos residuos para darles aplicaciones tecnológicas (Rosario, 2016; INEGI, 2017).

1.2. Fibras naturales

Las hebras que tienen un origen en la naturaleza y pueden hilarse para ser utilizadas en diversas aplicaciones son nombradas fibras naturales. En los últimos años las fibras naturales han sido de gran interés como una opción para sustituir las fibras sintéticas, por su reducido coste, su amplia disponibilidad, la baja demanda energética para su obtención, su carácter renovable, baja densidad, su nula toxicidad y su alta resistencia mecánica y rigidez (Correia y col., 2018; Teixeira y col., 2018).

Los componentes presentes en mayor proporción en este tipo de fibras son la celulosa, hemicelulosa y lignina. El porcentaje presente depende del tipo y origen de las fibras. Microestructuralmente estas fibras se componen por microfibrillas de celulosa en una matriz de lignina y hemicelulosa como es posible observar en la figura 1. Existen otros compuestos presentes en menor proporción como lo son los extractivos y cenizas los cuales pueden inhibir el blanqueamiento de la celulosa.

1.2.1. Celulosa

Es el componente principal de gran parte de las fibras naturales, representa aproximadamente un tercio de los tejidos vegetales, tiene una naturaleza hidrofílica además de presentar la capacidad de regenerarse por medio de la fotosíntesis. Descubierta por el químico Anselme Payen en 1838, quien determinó su fórmula química partiendo de varias plantas (Kargarzadeh y col., 2017).

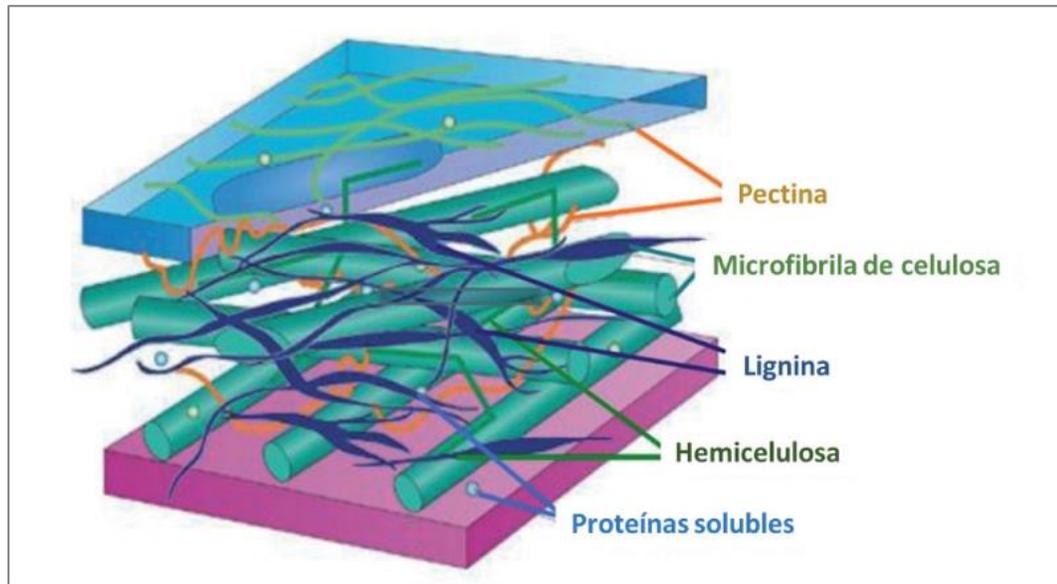


Figura 1. Ilustración del modelo de pared celular con complejo lignocelulósico (Sticklen, 2008).

Dentro de las células vegetales la celulosa funciona como un componente estructural ya que las células vegetales están formadas por una pared conformada por microfibrillas de celulosa contenidas en una matriz de polisacáridos no celulósicos, hemicelulósicos y pectinas (Figura 1). A su vez, las microfibrillas están formadas por hasta cien moléculas unidas por puentes de hidrógeno, dando una estructura ordenada, la cual es responsable de su cristalinidad y birrefringencia (Figura 2) (Soares y col. 2019).

Químicamente la celulosa es un polímero natural conformado por la unión de moléculas de β -glucosa por medio de enlaces β -1,4-glucosídico, entre los grupos hidroxilo de las diferentes cadenas de glucosa existen puentes de hidrógeno. Las

moléculas tienen un arreglo natural que forma las nanofibrillas, que se empaquetan en las microfibrillas también conocidas como regiones cristalinas. Su fórmula química es $(C_6H_{10}O_5)_n$, su estructura puede observarse en la figura 3.

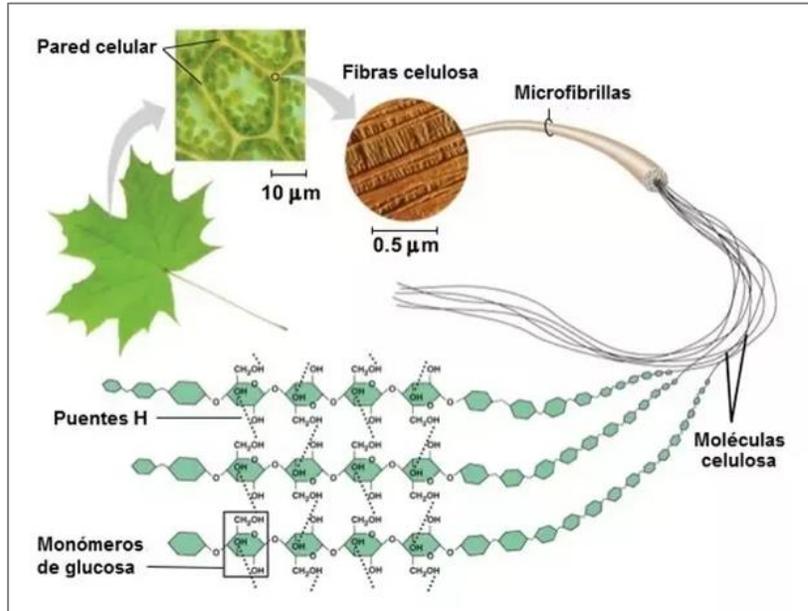


Figura 2. Ilustración de la composición de la pared celular (Álvarez y col., 2019).

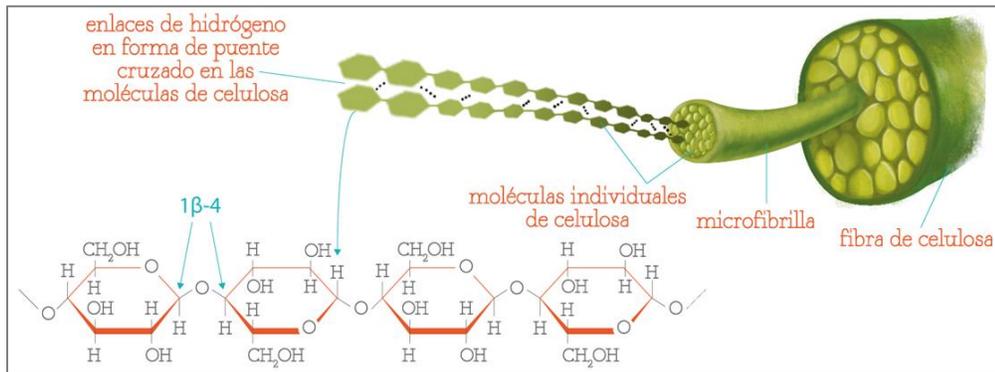


Figura 3. Estructura de la celulosa (Corchón, 2021).

Tal como existen regiones cristalinas, también existen regiones amorfas formadas por el rompimiento de las cadenas, estas regiones son las que permiten el ataque y degradación de la celulosa. La celulosa desde su descubrimiento por Anselme Payen en 1838 ha mostrado tener diversos usos como lo son: la fabricación de explosivos,

seda artificial, barnices, fibras, etc. En la actualidad se ha diversificado aún más su uso en el ámbito científico como lo es la fabricación de tabletas, biocombustible, espesante, etc.

1.2.2. Hemicelulosa

Se compone por diferentes azúcares (pentosas, hexosas, ácidos hexurónicos y deoxihexosas), las cuales forman cadenas cortas y ramificadas. La ramificación de las cadenas genera una estructura amorfa, lo que contribuye a que sea más fácil de hidrolizar que la celulosa. Su función dentro de la célula vegetal es la de proporcionar rigidez a la pared celular, así como ser una barrera que evita el acceso a las fibras de celulosa (Karimi y col., 2013).

1.2.3. Lignina

Este polímero le da rigidez a la pared celular y brinda protección contra el ambiente, agentes atmosféricos, ataque de microorganismos. También permite unir las fibras de celulosa ya que junto con la hemicelulosa crea una matriz que rodea a las microfibrillas. Dependiendo del tipo de fibra puede estar presente de un 10-30 % (Yang y col., 2019).

1.3. Nanocelulosa

Es un material de origen vegetal con resistencia mecánica y estructural, baja densidad y baja expansión térmica por esto mismo en los últimos años se ha considerado una alternativa para disminuir el uso de materiales derivados del petróleo.

Dependiendo del método de extracción y el origen, es posible obtener dos tipos de nanocelulosa: la celulosa nanofibrilar y la nanocristalina. La celulosa nanofibrilar tiene un diámetro de 10-40 nm con longitudes mayores a 1000 nm, los métodos más utilizados para obtenerla son los mecánicos. Por su parte la celulosa nanocristalina es obtenida por hidrólisis ácida, presenta un diámetro que varía entre 2 y 20 nm con longitudes de 100-600 nm.

Existe una amplia variedad de métodos para la obtención de nanocelulosa los más comunes siendo la hidrólisis ácida o enzimática por parte de los métodos químicos,

así como la molienda y homogeneización a alta presión por parte de los métodos mecánicos (Corchón, 2021).

1.3.1. Nanofibras de celulosa

Las nanofibras presentan una escala nanométrica además de asemejarse por su forma a un alambre ya que son delgadas y alargadas. Existen varias técnicas para procesarlas, entre ellas están el electrohilado y la electropulverización (Müller y col., 2009).

1.3.1.1. Usos de nanofibras de celulosa

Puede usarse en películas orgánicas para disminuir la permeabilidad al vapor, la solubilidad y la difusión del agua (Müller y col., 2009). Tienen aplicaciones en electrónica por sus propiedades dieléctricas como en los transformadores eléctricos y capacitores, embalaje de alimentos, industria textil, productos de alta absorbancia, productos de limpieza, administración de fármacos, ingeniería de tejidos, membranas para liberación de drogas, curación de heridas y cosméticos. También pueden usarse en la fabricación de filtros o como refuerzo en diversos materiales. Algunas nuevas investigaciones han mostrado que pueden utilizarse en la producción de autopartes o componentes para la construcción ya que posee una gran ligereza y resistencia (Fombuena y col., 2016).

1.4. Extracción de celulosa

En el proceso de extracción se intenta llevar a una degradación y disolución de la lignina de la pared celular, para así conseguir solamente las fibras de celulosa. Esto se puede llevar a cabo por una gran variedad de métodos, los que se pueden agrupar en dos: extracción mecánica y la extracción química (Criollo, 2018).

1.4.1. Extracción química

La extracción química presenta un rendimiento de 10 %-60 % dependiendo de los reactivos utilizados, además de que las fibras presentan mayor resistencia y pureza (Conti y col., 2019). Algunos de los métodos más usados son los siguientes, el método Kraft en el cual se obtiene un rendimiento de 25 %; el proceso Sosa con

rendimientos de entre 13 y 40 % y el proceso de santanocito con un rendimiento de 10 %.

La extracción se conforma por una serie de pasos siendo el primero y uno de los más importantes el pretratamiento, este se encarga de romper la hemicelulosa y lignina que está rodeando la celulosa tal y como se muestra en la figura 4. Existe una basta cantidad de pretratamientos, pero la mayoría se pueden clasificar en tres grupos: químicos, biológicos y fisicoquímicos.

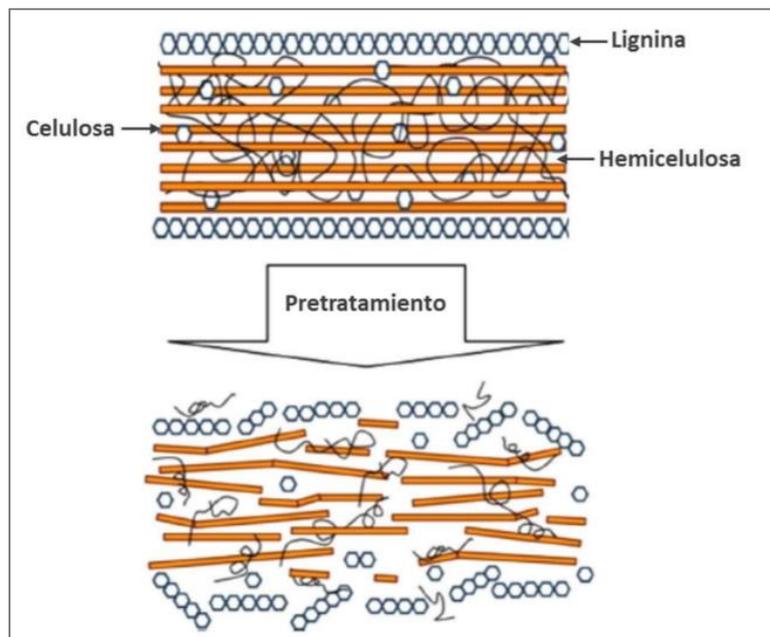


Figura 4. Efecto del pretratamiento en el material lignocelulósico (Mood y col., 2013).

En los métodos químicos se usan ácidos y bases para romper la matriz celulosa-hemicelulosa-lignina en polímeros de menor tamaño. Generalmente las soluciones alcalinas muestran una mayor efectividad removiendo lignina mientras que las soluciones ácidas son mejores para la hemicelulosa. Se ha reportado que utilizar NaOH, KOH o Ca(OH)₂ incrementa el área superficial del material por hinchamiento, causando una disminución en el grado de polimerización y separando los enlaces estructurales de hemicelulosa y lignina (Agbor y col., 2011).

El siguiente paso es el blanqueamiento el cual tiene como objetivo eliminar la lignina que no fue removida en el tratamiento alcalino y de esta manera tener mayor acceso a las fibras de celulosa. Algunos autores como Siquera, Bras y Bufresne reportan que un tratamiento alcalino junto con el blanqueado permite eliminar la hemicelulosa y lignina sin afectar la celulosa (Mood y col., 2013).

El último paso es la hidrólisis donde se rompen las partes amorfas y desordenadas, liberando solo cristales definidos (Flauzino y col., 2013). En este paso el tiempo de reacción es muy importante debido a que tiempos de reacción muy largos pueden digerir totalmente la celulosa. La hidrólisis ácida es la más usada, en esta se utiliza algún ácido fuerte para obtener nanopartículas de celulosa. El inconveniente con este tipo de extracción es que se requiere de un control de temperatura exhaustivo para obtener un buen rendimiento, provocando que sea difícil de reproducir sin el equipo adecuado.

1.4.2. Extracción mecánica

En este tipo de extracción la materia prima se tritura bajo temperaturas y presiones específicas, se continua con un lavado de las fibras y se lleva a cabo un blanqueo de la pasta obtenida. Este tipo de extracción presenta un alto rendimiento, pero una baja pureza (Criollo, 20018).

1.4.2.1. Explosión de vapor

La explosión de vapor fue utilizada por primera vez en 1928 por W. H. Manson quien utilizó 7-8 MPa de vapor saturado para fibra vulcanizada. La explosión de vapor puede ser utilizada como pretratamiento en la extracción de celulosa. Como pretratamiento logra que tanto la hemicelulosa como la lignina se descompongan en una fracción de bajo peso molecular que puede ser removida con agua, esto se logra ya que la hemicelulosa se hidroliza y la lignina se funde y se despolimeriza (Tabil y col., 2011).

La técnica de explosión de gas consiste en el uso de vapor de alta temperatura y presión u otros medios de vapor el cual se introduce en los poros del material, seguido de una rápida descompresión lo cual da pie a la explosión dentro de estos

poros, con el fin de lograr la separación de componentes y cambios estructurales del material (Chen, 2015). El procedimiento tiene la ventaja frente a otros métodos de tener un menor impacto ambiental y un menor costo.

1.5. Naranja

La naranja es un cítrico rico en vitamina C y aceites esenciales, su pulpa está formada típicamente por once gajos llenos de jugo con sabor que va desde lo ácido a lo dulce. (SIAP, 2015). Es un fruto perenne se ha adaptado al clima mexicano desde su llegada a América.

En México se cultivan tres variedades de naranja las cuales son la valencia o valenciana, la *navel-lane-late* y la navelina. La valencia es más orientada a la producción de jugo por jugosa y dulce. La *navel-lane-late* está menos enfocada en la industria y más común su venta para el consumidor. En cambio, la navelina puede usarse para ambos usos, tanto mesa como producción de jugos.

Durante 2020 México produjo alrededor de 4.62 millones de toneladas en el país (Rivera y col., 2020) de las cuales 778 toneladas son producidas en el estado de Querétaro (SEDEA, 2020). Claramente la producción de naranja juega un papel importante en el mercado nacional, sin embargo, la cáscara es desechada. . El componente en mayor cantidad en su cáscara es el limoneno (76-94.5 %), seguido del linalol y mircenol. Si se considera que la cáscara representa entre un 45-60 % en peso de la fruta (Tejeda y col., 2010) y aproximadamente un 16.2 % del peso corresponde a celulosa (Mamma y col., 2008), se estaría desechando una considerable cantidad de materia

1.6. *Hibiscus sabdariffa*

Es un cultivo anual nativo de África tropical, es una flor cardosa de color rojo con aproximadamente siete pétalos, de aproximadamente 3 cm de largo y pertenece a la familia de las malváceas. Planta anual que es cultivada en las regiones tropicales y subtropicales del mundo como China, India y México debido a que es muy adaptable a climas tropicales y muestra una gran tolerancia al frío.

Su nombre científico es "*Hibiscus sabdariffa L.*" pero puede encontrarse referenciada con diversos nombres como flor de Jamaica, rosella, saril, rosa de Jamaica, cáliz de la Jamaica o simplemente Jamaica. Lo más conocido es su cáliz de un rojo intenso, carnoso y rico en ácido málico. Se puede tomar como té, refresco e incluso utilizarse como condimento, el cáliz posee propiedades alimenticias y medicinales muy apreciadas. Es una planta rica en ácido protocatéquico, su pigmento principal es conocido como hibiscina y sus semillas son una fuente de antioxidantes solubles en lípidos. Su contenido de celulosa es de aproximadamente 48-57 % (SIAP, 2016; Akubueze, 2019).

Hasta ahora Guerrero ha sido el líder productor de Jamaica en México contribuyendo con un 73.6 % de la producción nacional, en 2019, produjeron 5 mil 810 toneladas, seguido de Michoacán con 884 toneladas y Oaxaca con 507 toneladas. Durante 2021 la producción nacional total fue de 7 mil 889 toneladas (SADER, 2021).

1.7. Electrohilado

La técnica de electrohilado, también conocida como *electrospinning* permite obtener nanofibras de diámetros de escala nanométrica. Es una técnica que se remonta a más de 60 años cuando Rayleigh en 1897 estudió el efecto de inducir cargas eléctricas en chorros de agua, pero no fue 1934 cuando Zeleny logró describir explícitamente el proceso.

El montaje de la técnica de electrohilado consiste en una fuente de poder que administra un voltaje, una jeringa con punta plana, un peso que presiona el eje de la jeringa para liberar la solución y una hoja de aluminio que funge como el colector de las fibras. (Wendorff y col., 2012)

Para iniciar es necesario tener el polímero diluido en un solvente volátil, el cual posibilite la disolución completa y así evitar el taponamiento, así como fomentar la producción de fibras homogéneas. Al aplicar un alto voltaje en la aguja se acumulan las cargas formando una gota en la punta, conforme aumenta la intensidad del campo eléctrico la gota se alarga creando una forma cónica conocida como "cono de Taylor",

que se dirige hacia el colector, en este trayecto el solvente se evapora y la fibra se deposita en la placa colectora.

El electrohilado se ha vuelto una opción para obtener nanofibras de todo tipo de residuos agroindustriales, algunos autores como Rojas y col. reportan como condiciones óptimas para residuos sólidos orgánicos agrícolas un flujo de 5 ml/s, un voltaje de 18 Kv y una distancia del colector de 20 cm.

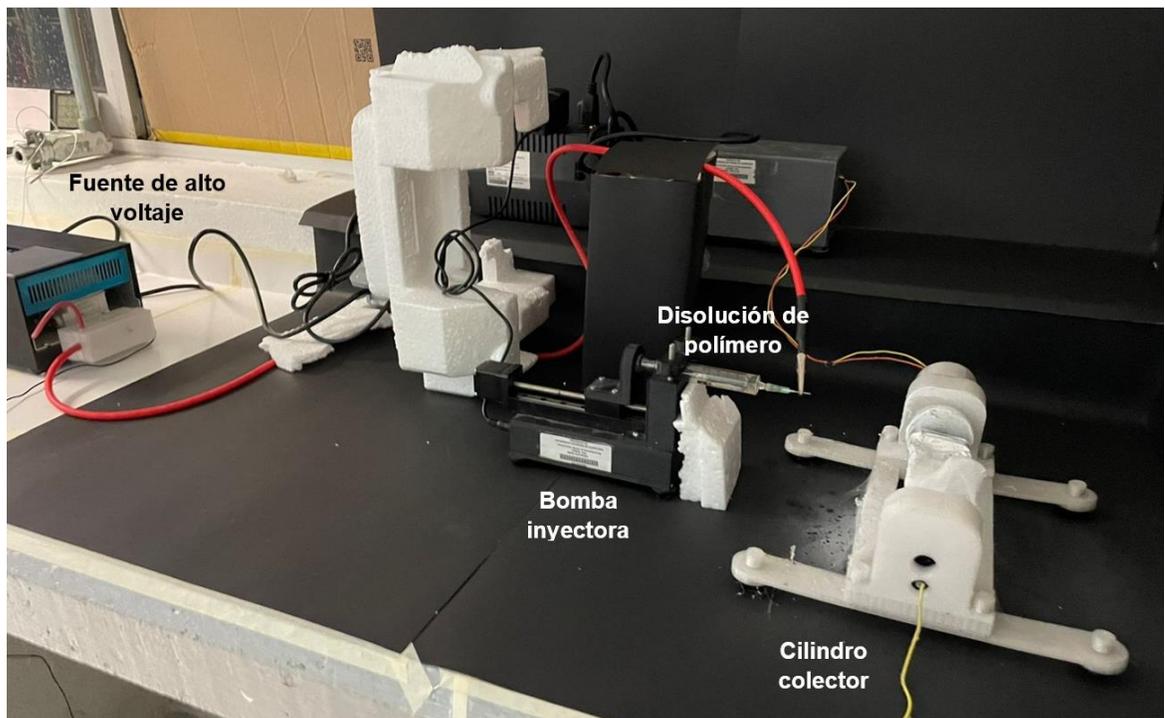


Figura 5. Ensamble del sistema de electrohilado.

1.7.1. Parámetros de la solución

1.7.1.1. Concentración de la solución

Parámetro determinante del tamaño y la morfología de las fibras, esta influenciada tanto por la viscosidad como la tensión superficial de la solución polimérica (Duque y col., 2014).

1.7.1.2. Viscosidad de la solución

Relaciona con el enredo de las cadenas poliméricas, mientras más enredadas más viscosidad presentara la solución. El diámetro de las fibras tiende a aumentar junto

con la viscosidad hasta que se dificulta el paso de la solución a través del capilar. Si la solución está muy diluida las fibras se romperán en gotas antes de llegar al colector debido a la tensión superficial, (Duque y col., 2014).

1.7.1.3. Tensión superficial

La tensión superficial intenta reducir el área superficial por unidad de masa, cambiando los jets por esferas, al aplicar un alto voltaje se busca aumentar la superficie oponiéndose a la formación de aglomeraciones y favoreciendo la formación de jets más delgados (Duque y col., 2014).

1.7.1.4. Conductividad de la solución

Se ha encontrado que con el aumento de la conductividad eléctrica de la solución hay una disminución significativa en el diámetro de las fibras mientras que cuando la conductividad es baja se observa un alargamiento insuficiente del chorro lo que impide la producción de fibras uniformes (Duque y col., 2014).

1.7.1.5. Efecto dieléctrico del disolvente

Generalmente una solución con buenas propiedades dieléctricas reduce la formación de *beads* y el diámetro de las fibras resultantes (Duque y col., 2014).

1.7.2. Parámetros del proceso

1.7.2.1. Voltaje

Un voltaje alto permite un mayor estiramiento de la solución promoviendo la reducción en el diámetro de las fibras (Duque y col., 2014).

1.7.2.2. Flujo de salida

Un flujo de salida menor podría ser benéfico ya que el disolvente tendría más tiempo para evaporarse evitando la formación de defectos en las fibras. Cuando el flujo de salida se incrementa ocurre un incremento en el diámetro de las fibras y posiblemente en el tamaño de los defectos (Duque y col., 2014).

1.7.2.3. Distancia entre la punta de la aguja y el plato colector

Al trabajar con distancia muy grandes las fibras electrohiladas podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro pequeño. Una

mínima distancia es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el plato colector, con distancias muy grandes o demasiado pequeñas se ha observado la aparición de aglomeraciones o fibras húmedas que promueven la obtención de fibras aplanadas o con forma de cintas (Duque y col., 2014).

1.7.2.4. Parámetros ambientales

La alta humedad, puede tener influencia en la morfología de las fibras especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles. La humedad en el ambiente podría determinar la velocidad de evaporación del disolvente en la solución. Por su parte la temperatura puede incrementar la evaporación y puede ocasionar una reducción en la viscosidad de la solución (Duque y col., 2014).

1.8. Caracterización de materiales poliméricos

Las técnicas de caracterización tienen como objetivo explicar el comportamiento de los materiales, es decir, las propiedades obtenidas en los ensayos de materiales, también ayudará a determinar sus características de vida útil, cómo será su proceso de degradación y el grado en el que afectará el medio ambiente (Fombuena y col., 2016).

1.8.1. Termogravimetría (TGA)

En esta técnica se determina la pérdida o ganancia de masa en una muestra en función de la temperatura. Para este tipo análisis se usa una balanza sensible, registra el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura o tiempo, en una atmosfera determinada. Dependiendo de la sustancia sometida a calentamiento, se pueden obtener un gráfico con un número característico de pérdidas de peso con diferentes inclinaciones y longitudes, con lo que se puede llegar por medio de la comparación a la identificación de la sustancia.

Esta técnica nos permite determinar el punto de fusión, la entalpía de fusión y la capacidad calorífica específica, esto a su vez nos proporciona información para determinar la composición química del material de manera cuantitativa (Wunderlich, 2005).

Existen tres modos de medición para esta técnica:

- Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa (Sierra y col., 2009).
- Análisis termogravimétrico cuasi isotérmico, en que la muestra se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa (Sierra y col., 2009).
- Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en una atmosfera contralada con una rampa de temperatura previamente fijada (Sierra y col., 2009).

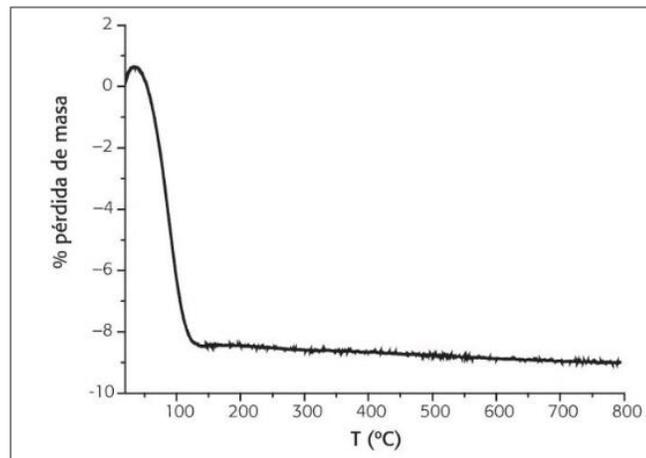


Figura 6. Termograma o curva de termogravimetría (Sierra y col.,2009).

La fig. 6 muestra un termograma o también conocido como curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica. En este tipo de grafica se representa la variación de masa, generalmente presentado como porcentaje de pérdida de masa, en función de la temperatura o el tiempo.

Para determinar los pasos en las curvas de TGA, se construyen con frecuencia las curvas termogravimétricas derivadas (DTG). La curva DTG está representada por un gráfico de la tasa de cambio de masa por intervalo de temperatura preseleccionado, dm/dt en función de la temperatura. La curva DTG tiene picos bien definidos que se superponen a la rápida caída de la pérdida de masa en la curva TGA (Bahadur y col., 2005).

1.8.2. Espectrofotometría infrarroja

La espectrofotometría infrarroja permite tener registro del espectro infrarrojo característico del material, el cual representa el 1 % de radiación infrarroja transmitida a través de la muestra en función del número de onda. La posición e intensidad de los picos del espectro se identifican con diferentes grupos que brindan información sobre la estructura del material debido a que cada material posee un espectro infrarrojo característico, debido a que se absorben en bandas determinadas (Fombuena, 2016).

1.8.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite delinear la superficie de la muestra al incidir una corriente de electrones sobre esta. La profundidad y extensión lateral de la muestra son dependientes de la difusión del electrón causada por la pérdida gradual de energía sobre la superficie de la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una técnica cuantitativa que nos permite obtener información sobre la composición y morfología externa de la muestra, la estructura y orientación de sus cristales (Reimer, 2011).

2. HIPÓTESIS

Se puede obtener nanofibras electrohiladas a partir de nanocelulosa extraída de los residuos de cáscara de naranja y flor de *Hibiscus sabdariffa* por medio de una disolución directa utilizando solventes profundos eutécticos (DES) y ácido trifluoroacético (TFA) como solventes.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Obtener celulosa de residuos orgánicos para la síntesis de nanofibras mediante la técnica de *electrospinning*.

3.2. Objetivos específicos

- Extraer nanocelulosa a partir de los residuos de cáscara de naranja e *Hibiscus sabdariffa* provenientes de negocios locales de la zona centro del estado de Querétaro.
- Caracterizar química, estructural y térmicamente la celulosa obtenida de la cáscara de naranja y flor de *Hibiscus sabdariffa* utilizando las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y análisis termogravimétrico (TGA).
- Obtener nanofibras de la celulosa extraída utilizando la técnica de *electrospinning*.
- Caracterizar química, estructural, morfológica y térmicamente las fibras obtenidas, utilizando las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

4. METODOLOGÍA

4.1. Materiales

- Ácido acético glacial J.T. Baker 99.7 %
- Ácido nítrico Karal S.A de C.V. 68-70 %
- Ácido oxálico Meyer 95 %
- Ácido sulfúrico J.T. Baker 98 %
- Ácido trifluoroacético (TFA) Sigma Aldrich 95 %
- Agua oxigenada grado farmacéutico
- Bórax grado industrial
- Celulosa Sigma Aldrich
- Cloruro de colina Sigma Aldrich 98 %
- Dimetil sulfóxido Meyer 99.9 %
- Glicerol Reproquifin
- Hidróxido de sodio grado industrial
- Hipoclorito de sodio grado industrial
- Urea grado industrial

4.1.1. Materiales

- Barras magnéticas
- Embudos
- Matraces de 500 mL
- Matraces aforado 500 mL
- Micro espátula
- Papel filtro
- Termómetro
- Vasos de precipitado 2 L
- Vasos de precipitado 1 L
- Vasos de precipitado de 100 mL
- Vasos de precipitado de 10 mL

4.1.2. Equipo

- Autoclave
- Balanza analítica
- *Electrospinning*
- Estufa de secado
- Plato caliente con agitación

4.2. Métodos

4.2.1. Recolección de cáscara de naranja

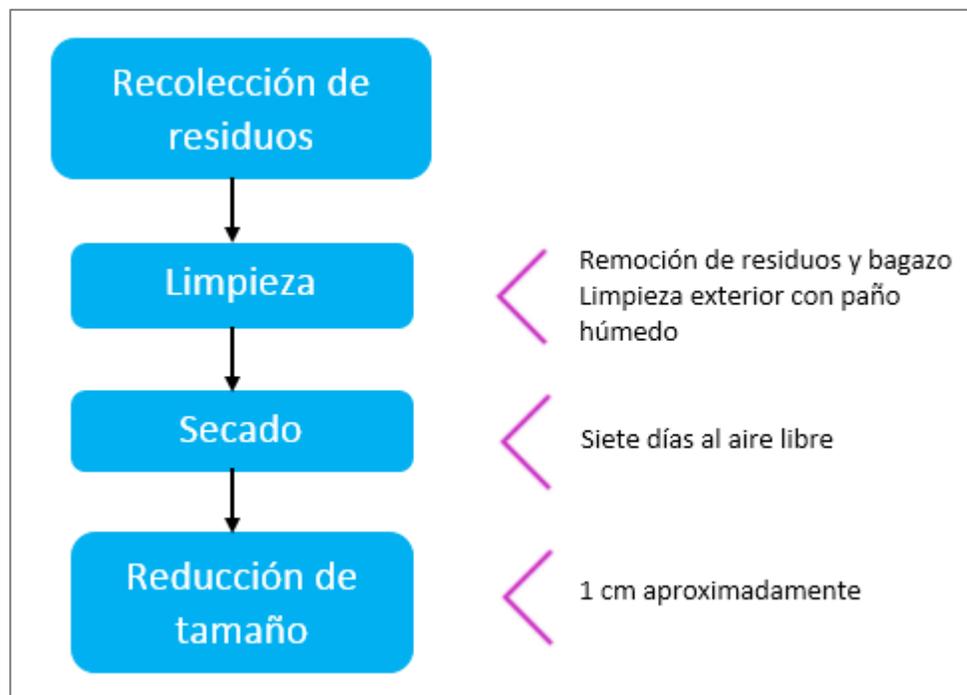


Figura 7. Proceso del proceso de obtención de la materia prima.

Todo el proceso a continuación descrito es resumido en la figura 7. La cáscara de naranja fue obtenida de un local de venta de jugo, de los residuos dejados después de la extracción. La recolección se realizó durante nueve días consecutivos (del 4 al 10 de agosto del 2019). Posterior a la recolección toda la naranja se limpió, quitando todos los restos de pulpa y bagazo para obtener la cáscara solamente. También se limpió cada naranja de manera individual con un paño húmedo para quitar cualquier

residuo de la parte externa de la cáscara. Para terminar este paso se realizó un pesado de la cáscara antes de proceder al secado de la misma.

Posterior a la limpieza las cáscaras fueron colocadas en tendederos de alambre y secadas al aire libre pero no al sol directo por una semana completa. Una vez secada la cáscara se realizó un pesado para determinar el total de cáscara por día obtenida. Por último, se realizó una reducción manual de tamaño para tener piezas de mínimo un 1 cm. También se realizó un último pesado para determinar el total de cáscara de naranja obtenida después de la reducción.

4.2.2. Recolección de *Hibiscus sabdariffa*

La recolección se realizó en un local pequeño de venta de comida y posteriormente de la donación de un particular. La Jamaica era recolectada después de ser utilizada para hacer agua de la misma flor. Se enjuagó la flor y después de ser filtrada se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 días, previo a la explosión de vapor.

4.2.3. Extracción

4.2.3.1. Pretratamiento

Serie de procedimientos hechos con el propósito de retirar la mayor cantidad posible de aceites esenciales, ceras, pectinas y resinas presentes en la cáscara de naranja, evitando que interfieran en el proceso de extracción.

4.2.3.1.1. Desengrasado de las muestras de cáscara de naranja

Para realizar el desengrasado se partió del trabajo reportado por Criollo Llumiugsi, donde se realizaba el desengrasado de la cáscara con un extractor Soxhlet. En nuestro caso se efectuó un tratamiento de arrastre de vapor por 1 hora y media con una autoclave adaptado para realizar arrastre de vapor en grandes volúmenes. Seguido por un secado en estufa hasta secado total.

4.2.3.2. Extracción en tres etapas

4.2.3.2.1. Prelavado

En este paso y los siguientes se tomó como base el procedimiento reportado en el artículo “Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos sólidos orgánicos agrícolas para la producción de hilo que puedan sustituir a los hilos

sintéticos” de la revista Los residuos como recursos. El proceso resumido se puede observar en la figura 8 el objetivo de esta etapa es eliminar la mayor cantidad de lignina, cera y otras impurezas.

Cada 100 g de material de interés se lavó con agua a 50°C por 2 horas, después se filtró y se repitió el proceso en una ocasión más. Al filtrado se le agregó 500 ml de una solución de NaOH al 2 % y se dejó reaccionar por dos horas a 80°C, para posteriormente filtrar y lavar con agua destilada. Para finalizar este paso la materia prima se secó a 50°C hasta sequedad total.

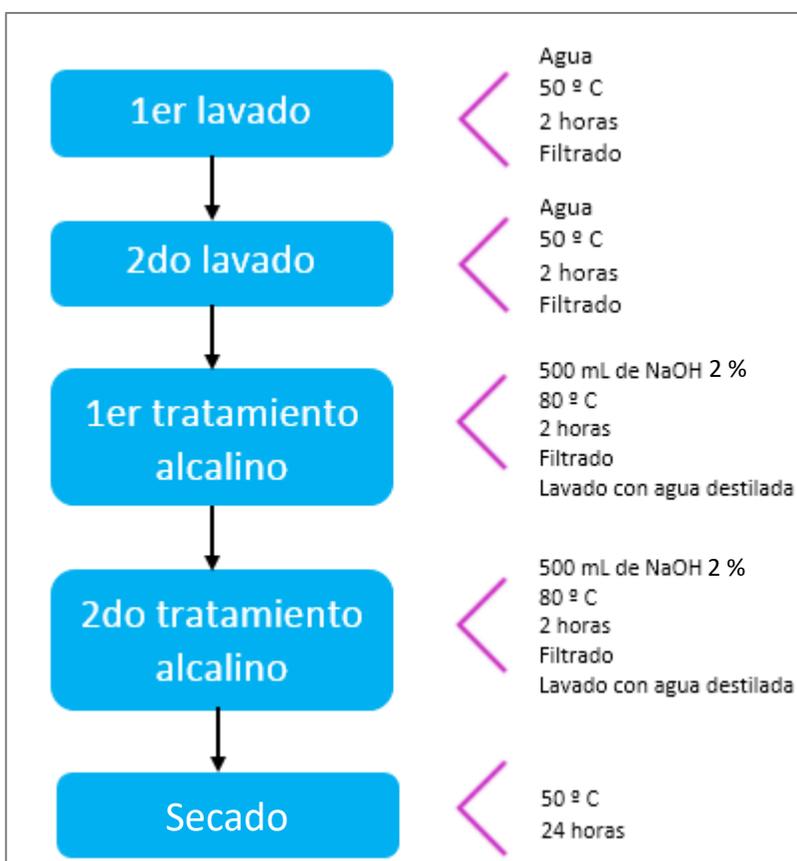


Figura 8. Proceso de prelavado.

4.2.3.2.2. Blanqueamiento

A partir de este paso se tomó como base 5 g de materia prima prelavado, el proceso puede observarse en la figura 9. El material prelavado se blanqueó con 300 ml de una solución de 1.5 g de clorito de sodio y 10 gotas de ácido acético glacial a una

temperatura de 70°C, manteniendo en agitación continua por un lapso de una hora. A la solución inicial se le agregó un refuerzo cada hora de 1.5 g de clorito de sodio y 10 gotas de ácido acético glacial hasta completar un total de 4 horas. Posteriormente se la mezcla se enfrió con hielo, se filtró y lavó con agua hasta obtener un filtrado de color claro. La pasta obtenida se trató con una solución de ácido nítrico 0.05 N por una hora a 70°C después se filtró y lavó hasta obtener agua clara.

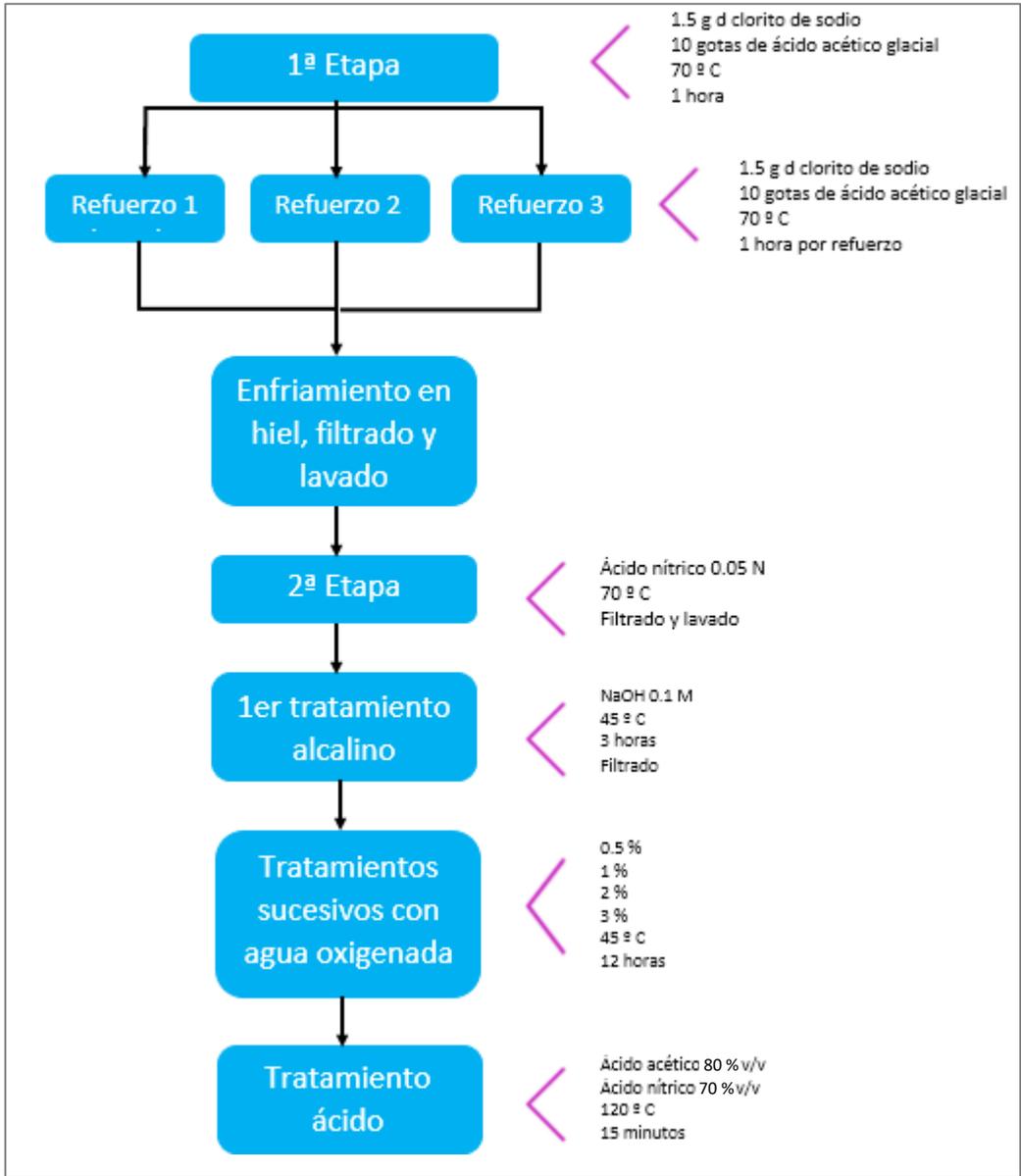


Figura 9. Proceso de blanqueamiento.

Se continuó con un tratamiento alcalino con una solución de NaOH 0.1 M a 45°C por 3 horas. Seguidos de tratamientos con agua oxigenada en distintas concentraciones: 0.5 %, 1 %, 2 %, y 3 % v/v a 45°C por un total de 12 horas. Inmediatamente se llevó a cabo el tratamiento alcalino con una solución de NaOH 10 % m/v y bórax 1 % m/v a 28°C durante 15 horas, después se efectuó un tratamiento ácido con una solución de ácido acético al 80 % v/v y ácido nítrico 70 % v/v en una relación 10:1 a 120°C por 15 minutos.

4.2.3.2.3. Hidrólisis ácida

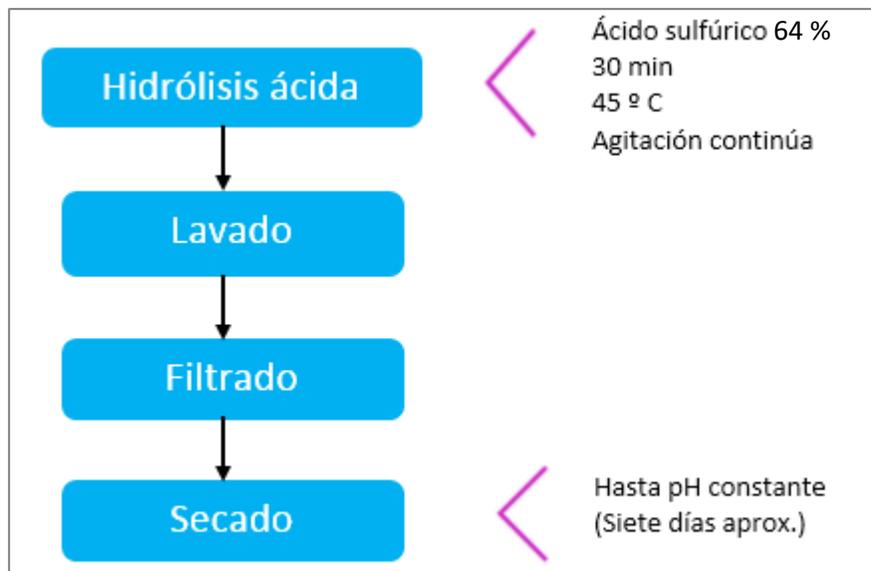


Figura 10. Proceso de hidrólisis ácida.

Para finalizar se realizó la hidrólisis ácida en base a una solución de ácido sulfúrico concentrado al 64 % durante 30 minutos a 45°C, manteniendo una agitación continua. Como se muestra en la figura 10. La proporción usada fue de 1-10 g de pulpa por ml de ácido. Una vez que la hidrólisis se llevará a cabo, la pulpa restante se lavó. El precipitado obtenido se mantuvo en diálisis de manera constante por 7 días hasta alcanzar un pH constante de 5, para posteriormente secarse en estufa.

4.2.3.3. Extracción de celulosa asistida con explosión de vapor

Para este método de extracción asistida por explosión de vapor se tomó como base el procedimiento reportado por Sonia y Priyan Dasan en el artículo *Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa* (Sonia y col., 2012).

4.2.3.3.1. Explosión de vapor de fibras

Para este paso se toma la relación de por cada 100 g de materia prima y se usan 500 ml de las soluciones mencionadas a continuación. Una vez seca la materia prima se introdujo en una autoclave en una solución de 500 ml de NaOH 2 % a una presión de 15 lb durante una hora para inmediatamente liberar la presión. Posteriormente se filtraron las fibras y se lavaron hasta obtener un pH neutro o cercano. A continuación, las fibras lavadas se secaron en estufa 50°C temperatura hasta alcanzar sequedad total tal y como se muestra en el diagrama de la figura 11.

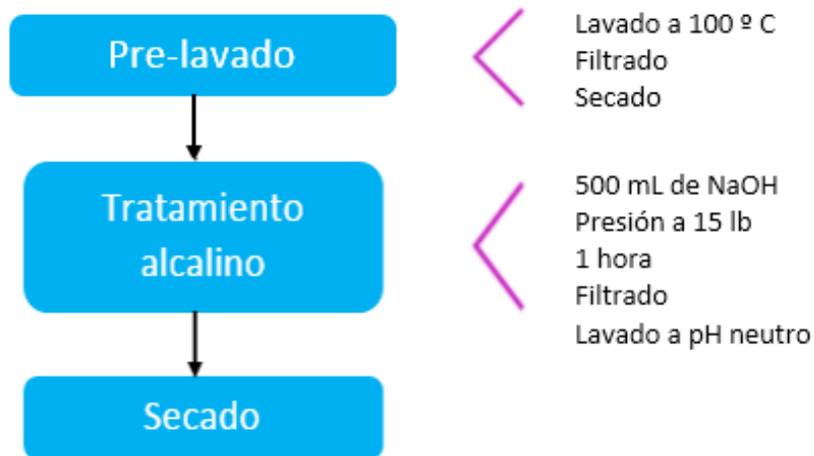


Figura 11. Proceso para explosión de vapor de las fibras.

4.2.3.3.2. Blanqueamiento de las fibras

Las fibras lavadas se blanquearon en dos pasos los cuales se presentan en la figura 12. El primero consistió en 900 ml de una solución de NaOH 2 % m/v durante 2 horas, posteriormente se filtraron y lavaron las fibras. Este proceso se repitió en dos ocasiones.

La segunda etapa consistió en colocar las fibras en 900 ml de una solución de 4.5 g de clorito de sodio y 30 gotas de ácido acético glacial por una hora a una temperatura de 70°C manteniendo agitación continua. A la solución inicial se le agregaron 3 refuerzos de 4.5 g de clorito de sodio y 30 gotas de ácido acético glacial con una separación de una hora cada uno. Para terminar el blanqueamiento se realizó una filtración y un lavado de las fibras blanqueadas hasta eliminar el olor del blanqueador.

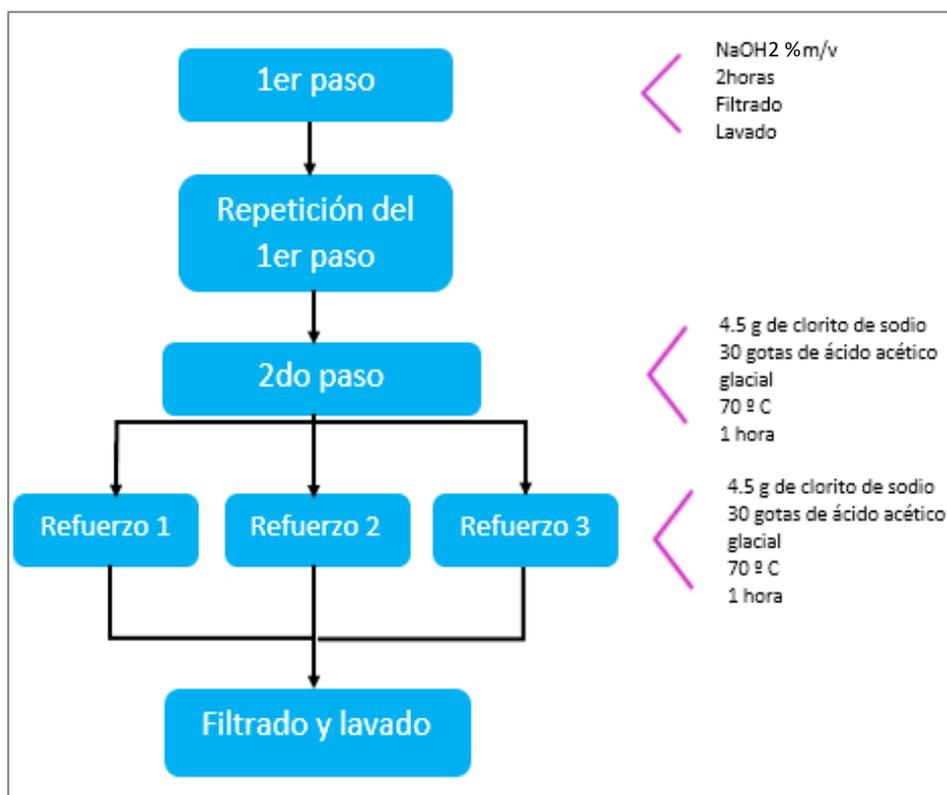


Figura 12. Procedimiento de blanqueamiento de las fibras.

4.2.3.3.3. Hidrólisis ácida

Como se puede apreciar en la figura 13, las fibras blanqueadas se trataron con 150 ml de ácido oxálico 5 % m/v durante 3 horas en una autoclave a una presión de 20 lb, pasado este tiempo la presión fue liberada de manera inmediata. La autoclave fue reajustada de nuevo para alcanzar una presión de 20 lb, donde las fibras se mantuvieron durante 15 min, transcurrido el tiempo se detuvo la reacción agregando agua. Por último, las fibras se lavaron hasta obtener un pH neutro y se secaron en estufa.

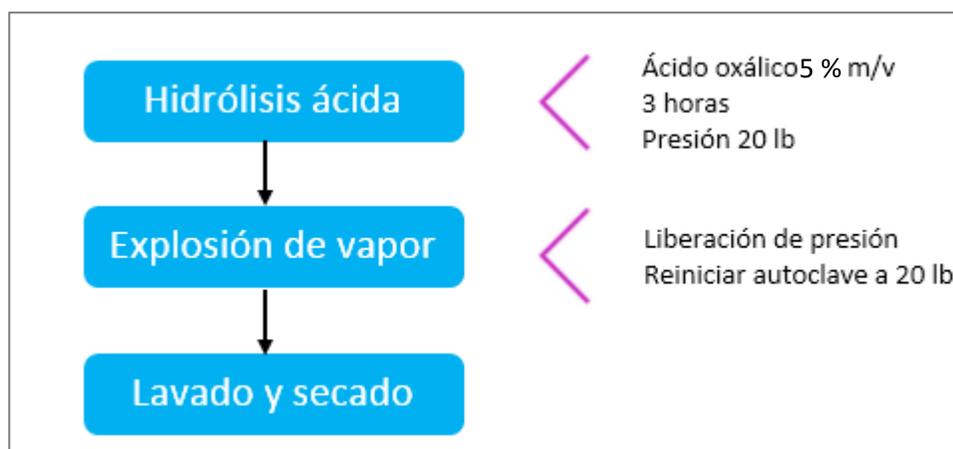


Figura 13. Proceso de hidrólisis ácida.

4.2.4. Disolución de celulosa

4.2.4.1. Hidrólisis de pulpa de celulosa usando un DES

Para la hidrólisis de la celulosa se ocuparon distintos solventes eutécticos profundos (DES). La preparación de los DES se hizo con respecto al procedimiento usado en artículo "*Acidic Deep Eutectic Solvent As Hydrolytic Media for Cellulose Nanocrystal Production*" que se muestra en la figura 14 más detalladamente. Los DES ocupados fueron: urea-cloruro de colina, glicerol-cloruro de colina y ácido oxálico-cloruro de colina (Sirviö, 2011).

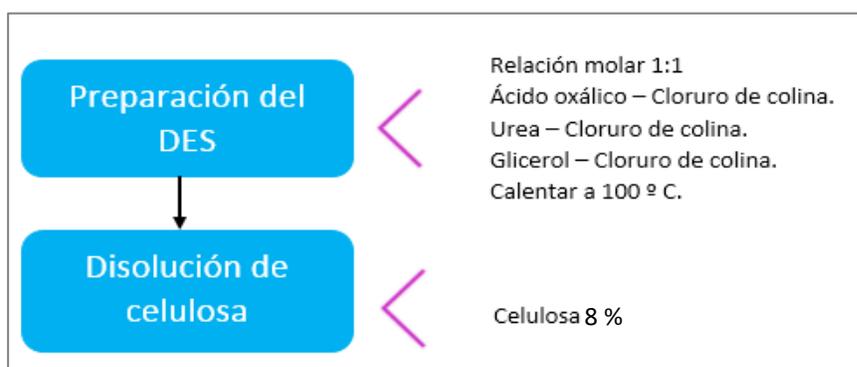


Figura 14. Preparación de los solventes eutécticos profundos (DES).

4.2.4.2. Disolución de celulosa en TFA

Se ocupó ácido trifluoroacético (TFA) para llevar a cabo el método descrito en el artículo “Elaboración de membranas biodegradables por electrohilado a partir de residuos de caña de azúcar” para la disolución de celulosa (Cadenas, 2018). El porcentaje empleado fue de 5, 4.5 y 4 % celulosa. La disolución se dejó en agitación por 3 días sin temperatura.

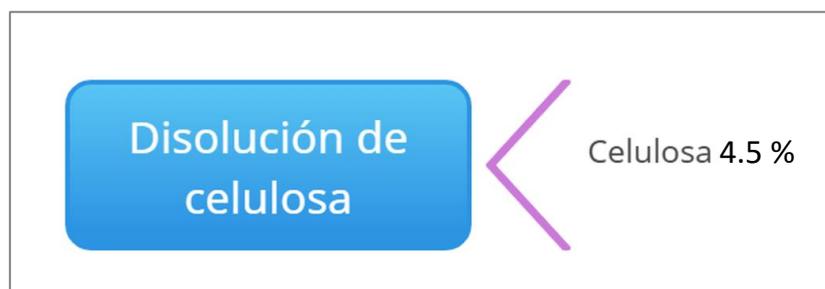


Figura 15. Proceso de disolución de la celulosa en ácido trifluoroacético (TFA).

4.2.5. Electrohilado

Todas las fibras se elaboraron con las mismas condiciones y equipo, la concentración fue el único parámetro que varió dependiendo del solvente tal como se describe en el apartado disolución de celulosa. Se empleó un equipo de marca Giga, en un cuarto a temperatura ambiente. La placa colectora se envolvió en papel aluminio y se colocó a 10 cm de distancia de la aguja. Se aplicó un voltaje de 20 kV, con un flujo de 1000 ml/h.

4.3. Caracterización de las nanofibras obtenidas

Las muestras fueron analizadas en el centro de investigación en materiales avanzados CIMAV.

4.3.1. TGA-DSC

Los termogramas por TGA fueron realizados en un equipo TA *Instruments* SDT Q600, el cual puede llevar a cabo estudios simultáneos de DTA y DSC, empleando crisoles de alúmina de 90 mL, con un flujo de gas nitrógeno a 100mL/min, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

4.3.2. FTIR

Se empleó un Espectrofotómetro *Thermo Nicolet 6700 FT-IR* con *microscopio Nicolet Centaurus*. Este equipo es ideal para trabajar con muestras sólidas y líquidas gracias a su accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), con el cual se pueden caracterizar materiales por espectroscopia de infrarrojo de 4000 a 400 cm^{-1} , así como realizar barridos por IR de hasta 20 μm , empleando el microscopio *Nicolet Centaurus* acoplado.

4.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El análisis con un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue ocupado para revelar la estructura, tamaño y morfología de las fibras obtenidas mediante los dos distintos métodos de obtención de celulosa. Para este análisis se ocupó el equipo JSM-6010PLUS/LA a 10 kV. Las muestras obtenidas fueron recubiertas con oro. Las imágenes fueron producidas a diferentes magnificaciones en el rango de 1000 a 10000.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Recolección

5.1.1. Residuos de naranja

Tal como lo presenta el cuadro 1 se obtuvieron en total 12 kg de cáscara de naranja seca a partir de los 72 kg de residuo con pulpa recolectado durante el periodo de una semana. Es posible ver que de los desechos recolectados un total de 31.2 kg correspondían a pulpa y aproximadamente 29 kg corresponden a humedad de la cascara, por lo que aproximadamente 70.6 % del peso de la cascara fresca es humedad.

5.1.2. Residuos de flor de *Hibiscus Sabdariffa*

Se realizó la recolección de materia prima seca tres veces al mes, con un reporte total al final de cada mes, lo cual se puede observar en el cuadro 2. Se obtuvieron alrededor de 440 g en total de flor de *Hibiscus sabdariffa* seca durante los cuatro meses que se realizó la recolección.

Cuadro 1. Resultados de recolección de residuos de naranja.

	Peso con pulpa (kg)	Cáscara húmeda (kg)	Cáscara seca (kg)	Humedad (%)
Lunes	19.8	11.1	3.4	69.37 %
Martes	11.8	5.7	1.6	71.93 %
Miércoles	11.6	5.4	1.5	72.22 %
Jueves	8.9	4.2	1	76.19 %
Viernes	6	5.1	1.5	70.59 %
Sábado	4.3	4.2	1.7	59.52 %
Domingo	10.2	5.1	1.3	74.51 %
Sumatoria	72.6	40.8	12	
Promedio				70.62 %

Cuadro 2. Resultados de recolección de residuos de flor de *Hibiscus Sabdariffa*.

	Recolección	Peso flor de <i>Hibiscus sabdariffa</i> usada (g)	Peso total al mes (g)
Abril 2020	1°	22.4	109.9
	2°	18.3	
	3°	69.2	
Mayo 2020	1°	30.5	100.3
	2°	47.7	
	3°	22.1	
Junio 2020	1°	38.6	124.9
	2°	41.8	
	3°	44.5	
Julio 2020	1°	28.6	104.9
	2°	54.5	
	3°	21.8	
Total			440

5.2. Extracción de celulosa

5.2.1. Pretratamiento

El autoclave adaptado que se utilizó para realizar la extracción de aceites esenciales se muestra en la figura 16a. Como parte del desengrasado se obtuvo como producto secundario el aceite esencial mostrado en la figura 16b, en este caso no se le dio un uso específico, reservándolo solamente.

La materia prima sufrió una pérdida de peso de alrededor de 5 %. Esta primera pérdida de peso no fue de especial interés para el desarrollo de la extracción debido a que se parte del peso de la cáscara de naranja desengrasada.

En la figura 17 se muestra el cambio físico que sufre la cáscara de naranja durante todo el proceso de extracción, es posible observar un claro cambio en la coloración de la cáscara prelavada de la figura 17b a la cáscara después del blanqueamiento

visible en la figura 17c, algunos autores atribuyen este cambio como una señal de que la lignina y la hemicelulosa fueron removidos (Flauzino y col., 2013).



Figura 16. a) Autoclave adaptado, b) Aceites esenciales extraídos.



Figura 17. a) Naranja sin tratamiento, b) Naranja desengrasada, c) Naranja prelavada, d) Naranja blanqueada y e) Producto obtenido de la extracción.

5.2.2. Método de extracción en tres etapas

Durante la parte experimental de este proceso, los equipos disponibles no tuvieron la capacidad para mantener estable la temperatura durante la hidrólisis acida, por lo

que para este método se tuvieron pérdidas de aproximadamente 99.59 %, tal y como se indica en el cuadro 3.

Cuadro 3. Rendimiento de cascara de naranja por el metodo de tres etapas.

Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento/ celulosa (%)	Peso perdido (%)
10	0.057	0.57	99.43
15.35	0.062	0.40	99.60
12.84	0.033	0.25	99.74

Cuadro 4. Rendimiento de Hibbiscus sabdarifa por el metodo de tres etapas.

Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento/ celulosa (%)	Peso perdido (%)
5.000	0.030	0.40	99.40
4.358	0.118	2.71	97.29
5.127	0.086	1.82	98.32

La extracción para residuos de *Hibiscus sabdarifa* tiene un comportamiento similar al que se ve en el caso de la cáscara de naranja, podemos ver la pérdida de coloración (figura 18) y la obtención de un producto de color claro, aun así de peso muy reducido. Al realizarse de manera simultánea ambas extracciones del mismo método, los problemas antes mencionados sucedieron también en esta extracción, teniendo pérdidas de aproximadamente 98 % (cuadro 4) que a pesar de ser menores a lo visto en la extracción de cáscara de naranja siguen siendo pérdidas demasiado grandes, volviendo poco viable este método en la extracción de celulosa con los equipos disponibles durante el desarrollo de esta tesis.

Debido a las elevadas pérdidas apreciadas el cuadro 3 y 4 y el alto requerimiento de reactivos se optó por no continuar con este proceso de extracción. Lamentablemente no se pudieron caracterizar los productos obtenidos debido a su reducido peso, por lo que no fue posible determinar con precisión si el producto obtenido en efecto se

trataba de celulosa, por lo que de este punto en adelante solo se hará referencia al método de explosión de vapor y los resultados obtenidos por este método.



Figura 18. a) Jamaica sin tratamiento, b) Jamaica recolectada, c) Jamaica prelavada, d) Jamaica blanqueada, e) Producto obtenido de la extracción.



Figura 19. a) Cáscara de naranja sin tratamiento, b) Cáscara pretratada y c) Cáscara de naranja después del tratamiento alcalino, d) flor de *Hibiscus sabdariffa* sin tratar, e) flor de *Hibiscus sabdariffa* recolectada y f) flor de *Hibiscus sabdariffa* después del tratamiento alcalino.

5.2.3. Extracción asistida con explosión de vapor

De manera similar a la empleada para el método de tres etapas, la materia prima tanto naranja como *flor de Hibiscus sabdariffa* o *Hibiscus sabdariffa* se le dio un prelavado y un tratamiento alcalino, partiendo de lo que se observa en la figura 19a y 19e respectivamente hasta obtener lo que se ve en las figuras 19c y 19f. Tal como sucedió con el proceso de tres etapas se observó un ligero cambio de color al finalizar esta etapa, donde la materia prima perdió tonos rojos, naranjas y verdes; tornándose toda de un tono cenizo debido a la separación entre los enlaces estructurales de hemicelulosa y lignina (Tabil y col., 2011).

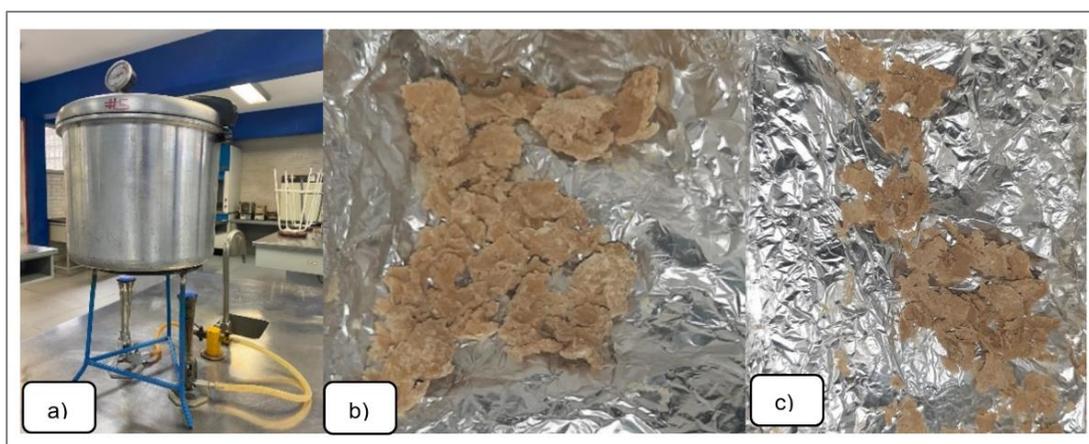


Figura 20. a) Equipo usado para explosión de vapor, c) Celulosa extraída de cascara de naranja d) Celulosa extraída de flor Jamaica.

El equipo empleado para realizar la explosión de vapor se muestra en la figura 20a y la celulosa extraída de cascara de naranja y flor de *Hibiscus sabdariffa* se presentan en las figuras en las figuras 20b y 20c respectivamente. Físicamente podemos observar que no se tiene un producto completamente blanco, más bien se trata de un color café, esto debido a remanentes de lignina y/o hemicelulosa que es la que le da un tono amarillento al oxidarse por la acción del aire y la luz del sol (Ahn y col., 2019).

En cuanto a la cantidad de celulosa extraída, para el caso de la cáscara de naranja se obtuvieron porcentajes de entre 10 y 13.5 % de celulosa recuperada (cuadro 5), manteniendo cierta relación con lo reportado en bibliografías del contenido máximo

de celulosa en la cáscara de naranja de un 16 % aproximadamente. Respecto a la extracción de flor de Hibiscus sabdariffa el porcentaje de celulosa extraída fue mayor con porcentajes de 23-29 % (cuadro 6). Con respecto a lo reportado en bibliografía este porcentaje es mejor al esperado ya que se reportan porcentajes de 48-57 %.

Cuadro 5. Rendimiento de cáscara de naranja con explosión de vapor.

Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento/ celulosa (%)
62.896	8.521	13.548
64.074	8.010	12.501
63.642	7.34	11.533

Cuadro 6. Rendimiento de flor de *Hibiscus sabdariffa* con explosión de vapor.

Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento/ celulosa (%)
23.1685	6.707	28.949
23.6544	6.541	27.651
23.055	6.096	26.441

Comparando los resultados obtenidos entre ambos procesos, la extracción asistida con explosión de vapor y el método de tres etapas, los resultados obtenidos por el primero lo ponen como una mejor opción para realizar la extracción con los equipos disponibles, así como lograrlo en la mitad de tiempo y con una cantidad de reactivos menor.

5.3. Caracterización de la celulosa extraída

5.3.1. TGA y sus derivadas

Dado que los tres componentes principales de las fibras naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina) tienen temperaturas de descomposición diferentes debido a sus estructuras químicas, el análisis termogravimétrico permite identificar la presencia de estos componentes en la celulosa obtenida. Partiendo de lo descrito en la bibliografía existente.

En la figura 21a, se muestra la curva de TGA para la celulosa comercial, se aprecia una primera pérdida de masa entre los 25-150°C atribuida a la evaporación de la humedad. Entre los 150-250°C se muestra la ruptura de enlaces glucosídicos. En el rango de 300-350°C se muestra la degradación de la alfa celulosa, siendo la mayor pérdida de peso. La ruptura de los enlaces glucosídicos de la celulosa que conducen a la formación de H₂O, CO₂, alcanos y otros derivados de hidrocarburos ocurre en el rango de temperatura de 270-500°C, lo que se refleja como una pérdida progresiva de peso. Después de los 500°C toda la celulosa ha sido pirolizada y los productos de descomposición residual mantienen un perfil de degradación lento generando pocos sólidos residuales (5.1 %) (Sonia y col.,2012; Mora y Ramón,2017; Morán y col., 2007).

En la curva de TGA para la celulosa extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa* (fig. 21b), se puede observar un comportamiento similar con la curva de la celulosa comercial, teniendo una primera pérdida de masa entre los 50-150°C atribuida a la evaporación del agua, y/o a la descomposición de compuestos de bajo peso molecular restantes de la extracción. En el rango de 300-350°C se da la degradación de la alfa celulosa, siendo la mayor pérdida de peso, el ensanchamiento del pico podría deberse a una amplia distribución de la masa molecular de la celulosa o un posible residuo de hemicelulosa mientras que el hombro que presenta ese pico puede asociarse a algún compuesto ligado a la celulosa, algún tipo de lignina poco estable. A los 400°C toda la celulosa ha sido pirolizada y los productos de descomposición residual mantienen un perfil de degradación lento, obteniéndose sólidos residuales de 14 %. El alto contenido de residuos sólidos se debe a remanentes de hemicelulosa o lignina ya que la extracción genera más residuos carbonosos (Sonia y col.,2012; Mora y Ramón,2017; Morán y col., 2007).

En la curva TGA de la naranja obtenida con explosión de vapor (figura 21c), también se presenta la primera pérdida de masa en un rango de temperaturas de 25-150°C, con una pérdida de peso de 8.35 %. Además, hay una pequeña pérdida de peso a los 126°C relacionada al inicio de la pirólisis de la lignina. Entre los 150-250°C se

muestra la despolimerización de los compuestos no celulósicos como la hemicelulosa, además de la ruptura de los enlaces glucosídicos, específicamente en 267°C tenemos otra pérdida asociada a la descomposición de la hemicelulosa, las pectinas y el glucósido cuya estructura es semejante a la celulosa. En el rango de temperatura de 250-400°C se muestra la degradación de la alfa celulosa, siendo la mayor pérdida de peso. El ensanchamiento del lado derecho podría deberse a dos razones: por la amplia distribución de peso molecular de la celulosa o hemicelulosa remanente, que es un comportamiento similar a lo reportado por Morán J. y col. para fibras de sisal. A los 450°C toda la celulosa ha sido pirolizada al igual que los productos de descomposición residual, generando sólidos residuales de 25.6 %. La extracción genera más residuos carbonosos por lo que la celulosa extraída muestra un alto contenido de residuos sólidos, en el caso particular de la celulosa extraída de cáscara de naranja podría deberse a remanentes de hemicelulosa o lignina (Sonia A y col., 2012; Mora y Ramón, 2017; Morán J. y col., 2007).

Se observa en las figuras 21 y 22 una pérdida de peso entre los 25-150°C debido al carácter hidrofílico de la celulosa, siendo la de mayor retención la muestra de naranja con un porcentaje de 9.5 %. Se aprecia en la figura 22 que hay una diferencia en el comienzo de la descomposición de la celulosa, mientras que para la celulosa comercial y la extraída de Jamaica inician alrededor de los 300°C la muestra de celulosa extraída de cáscara de naranja empieza alrededor de los 200 °C esto siendo más parecido al comportamiento de la descomposición de la lignina reportado por Moran J. y col., lo único en lo que coinciden es que en todas a los 400°C se ha degradado casi por completo la alfa celulosa (Mora y Ramón, 2017; Kargarzadeh y col., 2017; Morán JI y col., 2007).

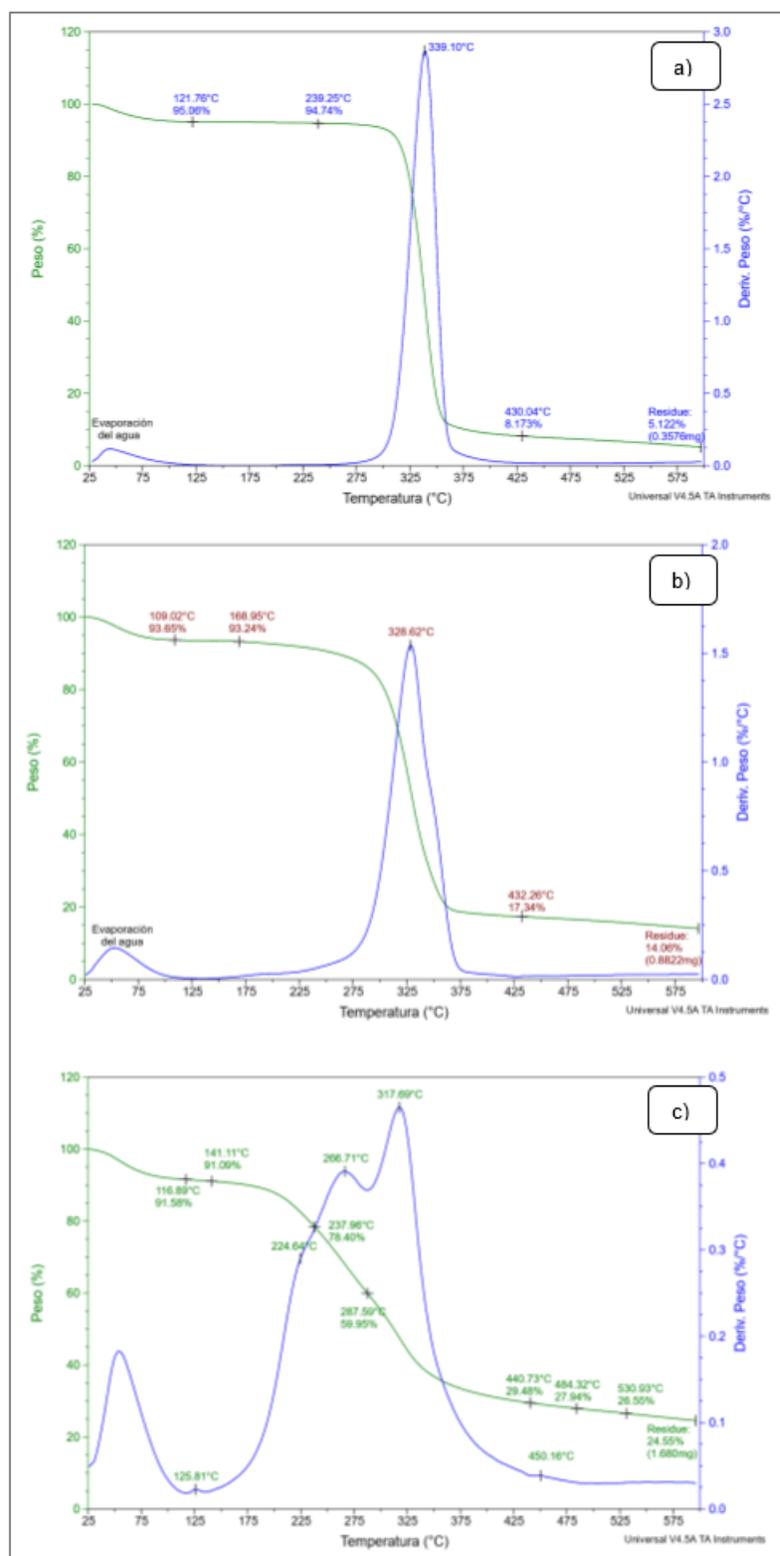


Figura 21. Curvas TGA y sus derivadas para celulosa a) comercial, b) extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa*, c) Extraída de cáscara de naranja.

También se puede observar un mayor contenido de residuos sólidos para la celulosa extraída en comparación con la celulosa comercial, el cual se muestra con una mínima pérdida de peso al pasar los 550°C, aun así, la muestra de residuos de naranja muestra el mayor porcentaje de 24.55 %, esto puede deberse a residuos de hemicelulosa o lignina durante el proceso de extracción, o debido a un mayor grado de orden de la celulosa comercial respecto a la celulosa extraída (distribución de tamaño, peso molecular, etc.) (Mora y Ramón, 2017; Kargarzadeh y col., 2017; Morán JI y col., 2007).

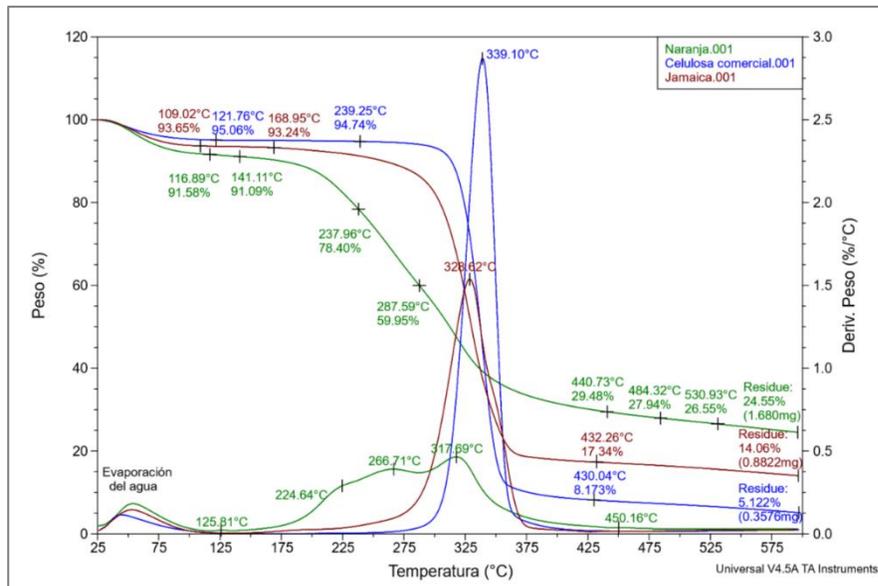


Figura 22. Comparación de curvas TGA para celulosa comercial, extraída de Jamaica y cascara de naranja.

La celulosa extraída inició su descomposición a menores temperaturas que la celulosa comercial la cual inicio por encima de los 250°C, mientras que la muestra de Jamaica inicio este proceso alrededor de los 200°C y la naranja lo hizo alrededor de los 150°C, de las dos muestras la de celulosa de residuos de Jamaica presentan mayor estabilidad térmica que los de naranja.

5.3.2. FTIR

Esta técnica permite la identificación de los cambios estructurales en las muestras. En la figura 23 se muestra el espectro de la celulosa comercial donde se identifican

las bandas de vibración de los enlaces C–H₂ características de los materiales lignocelulósicos en 1316.20, 1428.53 y 2895.64 cm⁻¹, esa última correspondiente a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017).

Cuadro 7. Grupos funcionales en materiales lignocelulósicos (Morán y col., 2017).

	Frecuencia (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Compuestos
Celulosa	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H-C-H	Alquilo, alifático
	1640	-OH	Agua adsorbida
	1270-1232	C-O-C	Aril-alquil éter
	1170-1082	C-O-C	Anillo de piranosa
	1108	OH	C-OH
Hemicelulosa	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H-C-H	Alquilo, alifático
	1765-1715	C=O	Cetona y carbonilo
	1108	OH	C-OH
Lignina	4000-2995	OH	Ácido, metanol
	2890	H-C-H	Alquilo, alifático
	1730-1700		Aromático
	1632	C=C	Estiramiento del anillo de benceno
	1613-1450	C=C	Estiramiento del anillo de benceno
	1430	O-CH ₃	Methoxil-O-CH ₃
	1270-1232	C-O-C	Aril-alquil éter
	1215	C-O	Fenol
	1108	OH	C-OH
	700-900	C-H	Hidrogeno aromático

Se tiene la presencia de las bandas de vibración de enlaces C–H que aparecen en 1361.52 y 1280.04 cm^{-1} . En las bandas correspondientes a los enlaces C-O se encuentran dos bandas características de la celulosa en 1025.96 y 1050.55 cm^{-1} que tiene la interferencia de estiramiento de C-H, C-OH y las bandas de deformación de celulosa, lignina y hemicelulosa residuales, además de otra banda en 1251.11 cm^{-1} producidas por el estiramiento del enlace C-O. En la región de 1100-1160 cm^{-1} se puede observar otra de las bandas características de la celulosa correspondiente a la banda de vibración del enlace C-O-C del anillo de piranosa y deformación del enlace C-OH. Es posible observar tres bandas debidas a la vibración de los enlaces O-H que se encuentran en 1202.30, 1336.45, 1649.07 y 3288.57 cm^{-1} , la segunda se debe a la flexión en el plano, la tercera banda correspondiente a agua adsorbida en las moléculas de celulosa que es difícil de extraer por la interacción entre esta y el agua, mientras que la última pertenece al alargamiento de enlaces de hidrógeno, estiramiento de los grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa y la interferencia dada por la tendencia hidrofílica de las moléculas de celulosa. A 896.75 cm^{-1} se observa una banda la cual se debe al enlace beta-glucosídico 1-4 del anillo de glucosa en la celulosa, específicamente se debe a la vibración del grupo del carbono anomérico de carbohidrato, C₁–H con contribución del estiramiento y flexión de C-H fuera del plano de deformación, el estiramiento C-O además de la flexión de los hidroxilos (CH₂OH). En 1649.07 cm^{-1} la banda correspondiente a la flexión de moléculas de agua adsorbida en las moléculas de celulosa que es difícil de extraer por la interacción entre esta y el agua. A en 3300 cm^{-1} aparece una banda que evidencia una alta cristalinidad debido a que corresponde a puentes de hidrógeno intermoleculares en el plano cristalográfico 101 (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017; Pech, 2018; Carrillo y col.,2004).

En la figura 24 se muestra el espectro de la celulosa extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa*, el cual tiene un comportamiento muy similar al de la figura 23 donde es fácil identificar las bandas de vibración de enlaces -C-H₃ en 1366.82 cm^{-1} , también se observan las bandas de vibración de los enlaces C–H₂ características de los materiales lignocelulósicos en 1316.68, 1427.57, 2853.21 y 2918.78 cm^{-1} , las últimas

correspondiendo a la vibración simétrica y asimétrica del enlace respectivamente. Se tiene la presencia de las bandas de vibración de enlaces C–H aparecen en 1371.64 y 2892.74 cm^{-1} , esta última con interferencia de los enlaces e hidrógeno intramoleculares de -OH presentes en la celulosa cristalina. En 1422.75 y 1434.80 cm^{-1} se observan dos bandas pertenecientes a la vibración de flexión en el plano de los enlaces HCH y OCH, donde la primera banda además indica la presencia de celulosa amorfa. En las bandas correspondientes a los enlaces C-O se encuentran dos bandas características de la celulosa en 995.10 y 1016.31 cm^{-1} que tiene la interferencia de estiramiento de C-H, la segunda teniendo la contribución de la vibración de los grupos del anillo C-C, COH y laterales, además de una banda más en 1263.649 cm^{-1} generada por el estiramiento fuera del plano del C-O del grupo arilo en la lignina (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017).

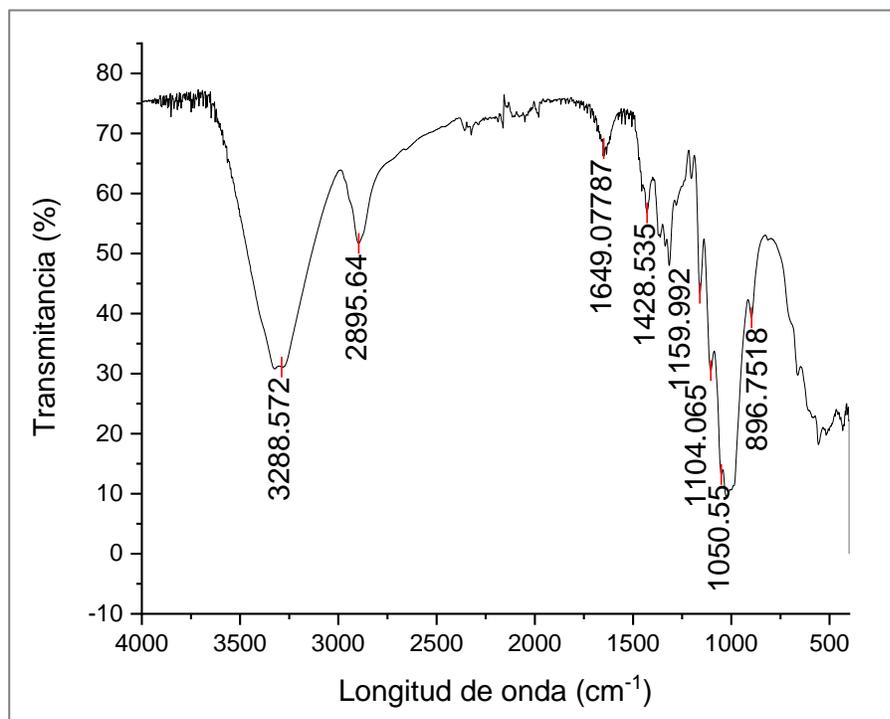


Figura 23. Espectro FTIR de la celulosa comercial.

En 1156.56 cm^{-1} se puede observar otra de las bandas características de la de la celulosa, la banda de vibración del enlace C-O-C del anillo de piranosa, la deformación del enlace C-OH y la aportación de las bandas de deformación de

celulosa, lignina y hemicelulosa residuales. Es posible observar tres bandas debidas a la vibración de enlaces O-H que se encuentran en 1203.47, 1336.45 y 3319.428 cm^{-1} , la segunda se debe a la flexión en el plano mientras que la última pertenece al alargamiento de enlaces de hidrógeno, estiramiento de los grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa y la interferencia dada por la tendencia hidrofílica de las moléculas de celulosa. A 895.30 cm^{-1} se observa una banda la cual se debe al enlace beta-glucosídico 1-4 del anillo de glucosa en la celulosa, específicamente se debe a la vibración del grupo del carbono anomérico de carbohidrato, C₁-H con contribución del estiramiento y flexión de C-H fuera del plano de deformación, el estiramiento C-O además de la flexión de los hidroxilos (CH₂OH), pero en comparación con la figura 23 se tiene la aportación de la vibración de hidrogeno aromático presente en la lignina.

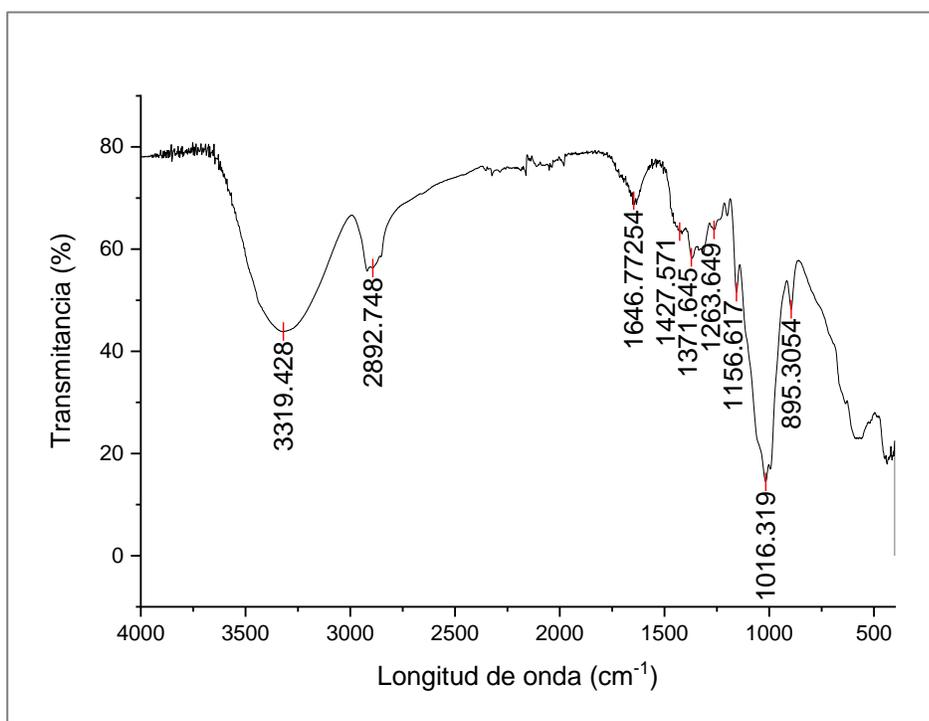


Figura 24. Espectro FTIR de celulosa extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa*.

La interferencia antes mencionada junto con la banda en 1366.82 y 1263.64 cm^{-1} posiblemente se trate de un remanente de la extracción ya que no aparecen las bandas características de la lignina y/o hemicelulosa en el espectro que están entre

los 1700 cm^{-1} . En 1646.77 cm^{-1} la banda correspondiente a la flexión de moléculas de agua adsorbida en las moléculas de celulosa que es difícil de extraer por la interacción entre esta y el agua. El proceso de extracción afecta negativamente la estructura cristalina aun así para la flor de *Hibiscus sabdariffa* se ven varias bandas que muestran la presencia de celulosa natural cristalina las cuales son: 895.30 , 1156.61 , 1316.68 , 1371.64 , 1427 cm^{-1} (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017; Pech, 2018; Carrillo y col., 2004).

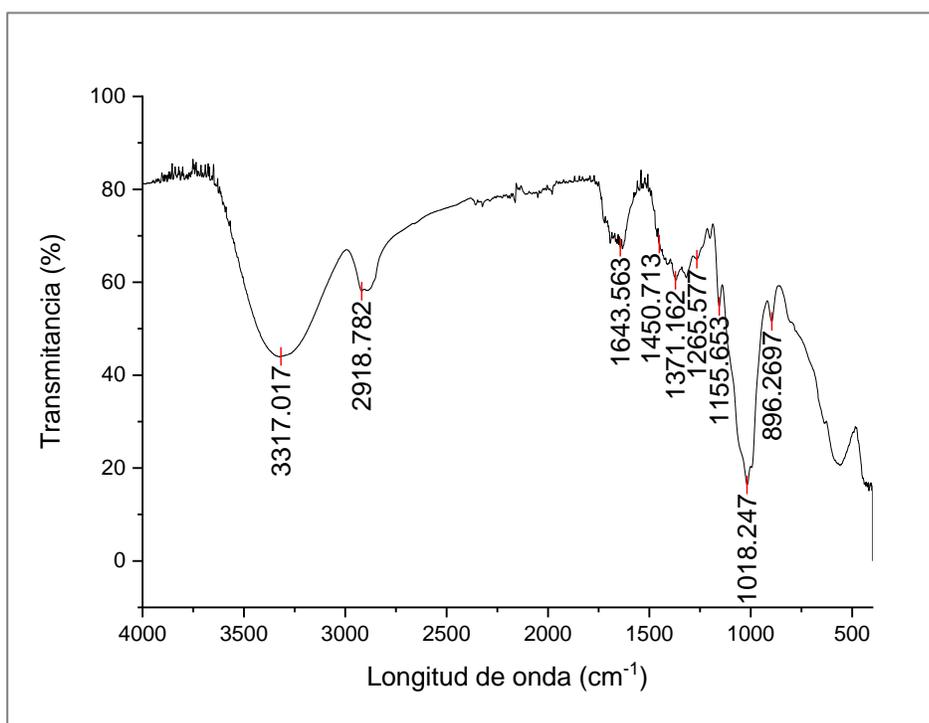


Figura 25. Espectro FTIR de celulosa extraída de cascara de naranja.

En la figura 25 se muestra el espectro de la celulosa extraída de cáscara de naranja, este espectro también se comporta de manera similar al de celulosa comercial. En este espectro se pueden observar en 1367.30 cm^{-1} , las bandas de deformaciones de los enlaces $-\text{C}-\text{H}_3$. Igualmente se observan las bandas de los enlaces $\text{C}-\text{H}_2$ características de los materiales lignocelulósicos en 1317.65 , 1427.09 y 2918.78 cm^{-1} , la última dada por la vibración asimétrica del mismo enlace respectivamente. Se tiene la presencia de la banda de vibración de enlaces $\text{C}-\text{H}$ aparecen en 1360.56 , 1376.95 y 2889.37 cm^{-1} siendo la segunda provocada por la flexión el plano del

enlace y la tercera por el de estiramiento asimétrico de los enlaces con la interferencia del estiramiento de enlaces de hidrogeno intramolecular de –OH presentes en la celulosa cristalina. En 1422.26 y 1440.59 cm^{-1} se observan dos bandas pertenecientes a la vibración de flexión en el plano de los enlaces HCH y OCH, donde la primera banda además indica la presencia de celulosa amorfa. En las bandas correspondientes a los enlaces C-O se encuentran dos bandas características de la celulosa en 996.27 y 1018.25 cm^{-1} la segunda teniendo la interferencia del enlace C-OH de la celulosa. En 1156.65 cm^{-1} se puede observar otra de las bandas características de la de la celulosa, la banda de vibración del enlace C-O-C del anillo de piranosa, la deformación del enlace C-OH y la aportación de las bandas de deformación de celulosa, lignina y hemicelulosa residuales. (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017).

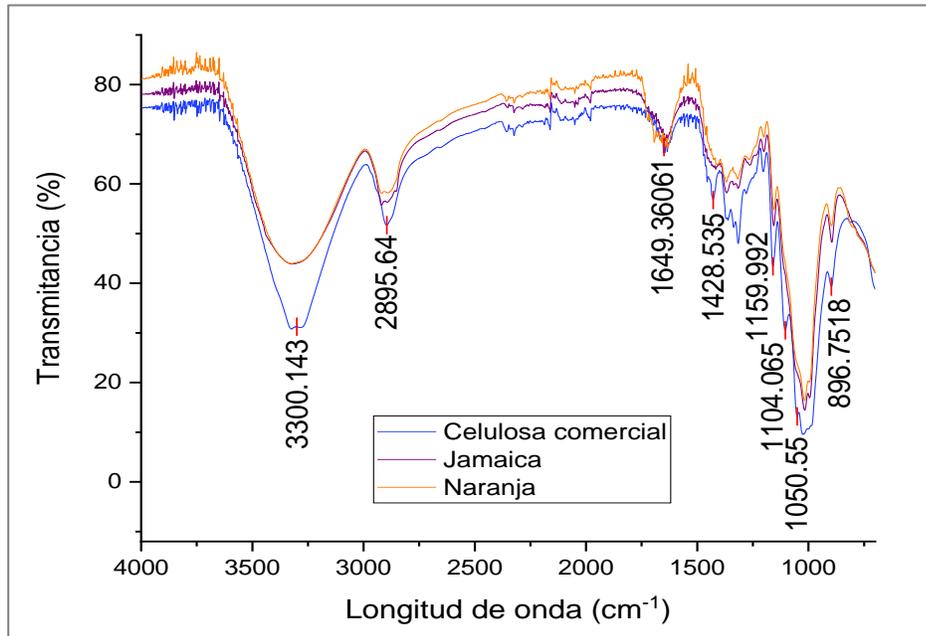


Figura 26. Espectro de la celulosa comercial, extraída de cáscara de naranja y extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa*.

Para el mismo grupo funcional se puede observar una banda más en 1265.58 cm^{-1} que pertenece al estiramiento fuera del plano del grupo arilo de la lignina. Aparecen dos bandas atribuidas a la vibración de enlaces O-H que se encuentran en 1203.47

y 3331.96 cm^{-1} , la última pertenece al alargamiento de enlaces de hidrógeno, estiramiento de los grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa y la interferencia dada por la tendencia hidrofílica de las moléculas de celulosa. A 896.26 cm^{-1} se observa una banda la cual se debe al enlace beta-glucosídico 1-4 del anillo de glucosa en la celulosa, específicamente se debe a la vibración del grupo del carbono anomérico de carbohidrato, C₁-H con contribución del estiramiento y flexión de C-H fuera del plano de deformación, el estiramiento C-O además de la flexión de los hidroxilos (CH₂OH), al igual que en la figura 24 se tiene la aportación de la vibración de hidrogeno aromático presente en la lignina. Además de las interferencias mencionadas se encontraron varias bandas relacionadas con remanentes de lignina, en específico a la vibración del hidrogeno aromático como la banda en 778.15 , 803.70 cm^{-1} y 858.663 cm^{-1} , así como las dos bandas que corresponden a la vibración del enlace C=C del anillo aromático de la lignina en 1450.71 y 1659.47 cm^{-1} además de otras que cuenta con la superposición de la flexión del agua adsorbida ubicadas en 1621.87 , 1632.96 , 1643.56 y 1651.23 cm^{-1} . Al igual que en el caso de la celulosa extraída de flor de *Hibiscus sabdariffa* no se encuentran las bandas características de la lignina y/o hemicelulosa, también se pueden encontrar las bandas que muestran la presencia de celulosa natural cristalina las cuales son: 895.27 , 1155.65 , 1317.65 , 1376.95 , 1427.09 cm^{-1} (Sonia y col., 2012; Mora y Ramón, 2017; Pech, 2018; Carrillo y col., 2004).

El comportamiento de las muestras es muy similar (figura 26) exceptuado algunas bandas como lo son la ubicada en 1640 cm^{-1} que para la celulosa extraída de naranja se ve un aumento de intensidad debida alargamiento de los enlaces de hidrógeno y la flexión de O-H unidos a la estructura de celulosa lo que aumenta la absorción de agua, además de tener la contribución de remanentes de lignina. Otra banda que es posible observar su cambio a simple vista se encuentra entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$, la cual se ve más ancha y redondeada para la celulosa extraída a diferencia de la celulosa comercial, esto se debe a interferencia de los estiramientos en la región amorfa así como al hecho de tener un menor orden lo cual causa un empaquetamiento menos denso lo que permite que se puedan acomodar un mayor

número de moléculas de agua, generando una mayor intensidad, a la vez el ensanchamiento se da por la interferencia de una variedad de modos de estiramiento en la región amorfa. Otro punto a resaltar es el que a pesar de que la celulosa extraída cuenta con algunas bandas que señalan a presencia de contaminantes provenientes de la extracción, ninguna presenta las bandas más asociadas a la presencia como tal de la lignina y/o hemicelulosa (presentes entre 1700-1800 cm^{-1}). Es importante destacar que a pesar de la afectación a la estructura cristalina que sufrió la celulosa al ser extraída ambas muestras no presentan una banda en 3485 cm^{-1} asociada a celulosa de baja cristalinidad además de mantener la presencia de las bandas que se asocian a la celulosa cristalina como fue mencionado anteriormente en el análisis individual de cada espectro, aunque son menos intensas y definidas como las presentes en la celulosa comercial.

5.4. Disolución de celulosa y electrohilado

5.4.1. Hidrólisis de pulpa de celulosa usando un DES

Se realizaron pruebas con concentraciones desde 1-10 %, además de variar las condiciones de voltaje y flujo para encontrar las condiciones óptimas para realizar el electrohilado. Las pruebas mostraron que independientemente de los parámetros que se emplearan a bajas concentraciones de las soluciones (2-5 %) solo se formaba la gota esférica, la cual aumentaba de tamaño hasta separarse de la punta de la aguja hasta romper en gotas antes de llegar al plato colector a causa del efecto de la tensión superficial. Para muy bajas concentraciones no se contaba con el material necesario para producir fibras como se explica en la figura 27 y en concentraciones a partir de 5 % la viscosidad era tan alta que no era posible hacer el electrohilado debido a que era imposible bombear a la punta de la aguja. Para las soluciones que se lograba bombear, la gota no lograba deformarse aún bajo un voltaje alto. Los problemas encontrados durante el proceso de electrohilado suceden por la alta viscosidad del DES que se debe a las fuertes interacciones de hidrógeno. Algunos autores utilizan PVA o PEG para disminuir la viscosidad ya que se genera un cambio en las interacciones intermoleculares e intramoleculares de las cadenas de celulosa,

otros autores optan por la adición de agua a pesar de afectar la solubilidad (Mouden y col.,2017; Otsuka y col., 2017).

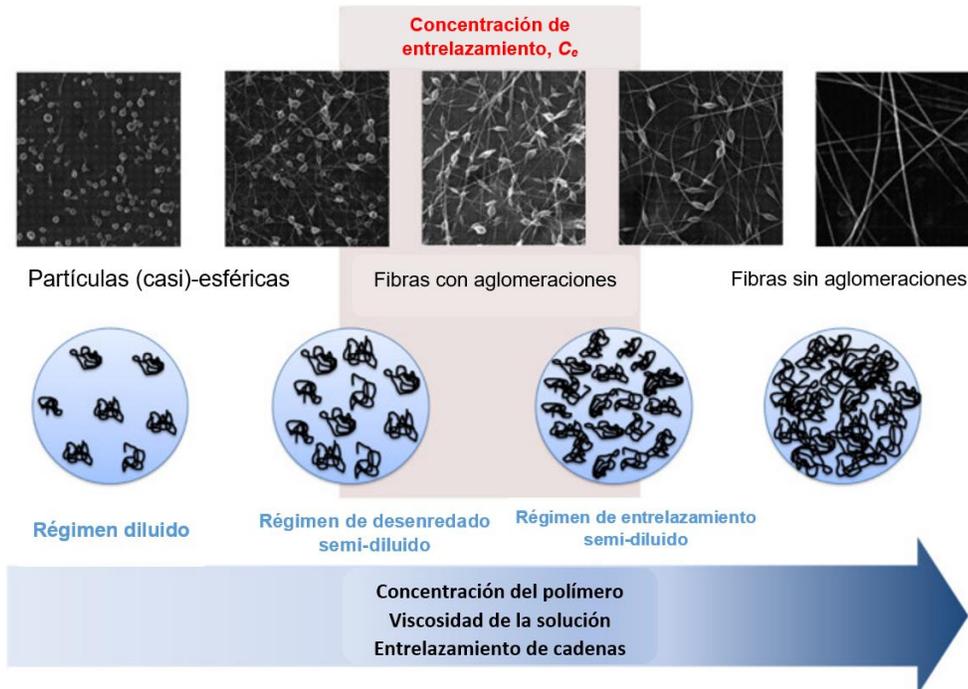


Figura 27. Influencia de la concentración de la solución polimérica en los entrelazamientos de cadenas, formación de fibras y la morfología final derivada del proceso de *electrospinning* (Rodríguez y col., 2019).

En este trabajo no era viable realizar un estudio más a fondo de las concentraciones adecuadas de agua, PVA o PEG para llevar a cabo el electrohilado de las fibras, las pruebas para encontrar dichas concentraciones incluyen una serie de pruebas para lograr la viscosidad adecuada sin afectar la solubilidad, encontrar el disolvente adecuado de la mezcla celulosa/PVA, así como la concentración del mismo y en caso de usar agua, la concentración que se emplearía; lo que implican un trabajo adicional completo. Por las razones antes mencionadas este método se consideró como no funcional para la obtención de fibras electrohiladas de celulosa.

5.4.2. Disolución de celulosa en TFA

Existe una amplia cantidad de referencias sobre la disolución directa de la celulosa por medio de TFA, el problema surge en la variación que existe en condiciones reportadas en las diversas bibliografías dependiendo del origen de la celulosa y las

condiciones de trabajo, por lo anterior primero se debió encontrar la concentración crítica de polímero (solución polimérica viscosa). Las concentraciones probadas fueron desde 10⁻⁴ %, los resultados mostraron que a concentraciones de 1 % a 5 % se entraba en el régimen de dilución donde no se tenía suficiente material para producir fibras sólidas estables tal como se observa en la figura 27, de tal manera que no se lograron obtener fibras debido a que se da una electropulverización donde el disolvente separa las cadenas de polímeros sin importar el voltaje y caudal empleado (Rodríguez y col., 2019).

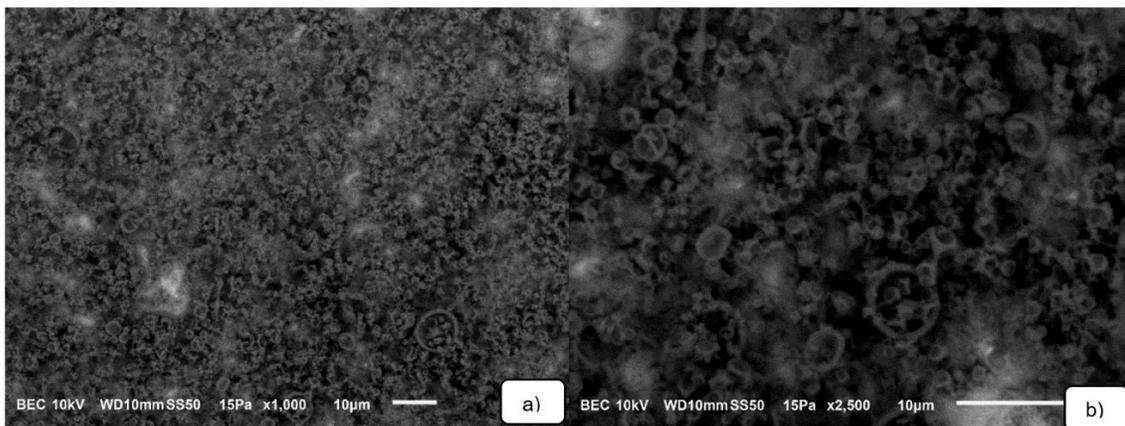


Figura. 28. Fibras de celulosa 4 % TFA como disolvente a) 1000x, b) 2500x.

A concentraciones mayores a 6 % se producía una gelificación de la solución, volviendo imposible realizar el electrohilado pues no podía introducirse la solución a la aguja, aun cuando se varió la concentración de la solución, voltaje y caudal. Durante el electrohilado se observó la deposición en el colector de lo que a simple vista parecían fibras, pero al caracterizar se observó que no lo eran. Con la intención de obtener la formación de las fibras se utilizó una mezcla de celulosa/PVA disuelta en TFA y con los parámetros de electrohilado ya mencionados, se logró aparentemente la formación de fibras en el colector, como se observa en la figura 30 no se obtuvieron fibras de celulosa. Para ayudar a la formación de las fibras se utilizó PVA disuelto en agua para que fungiera como plastificante además de cambiar el disolvente por dimetil sulfóxido, ya que este fue el que mejor comportamiento presento disolviendo la mezcla de celulosa/PVA. Se emplearon los mismos

parámetros establecidos en la metodología, empleándose una mezcla de 10 % PVA y 4.5 % celulosa, disuelto con dimetil sulfóxido al 9 % que fue agitada por dos horas hasta homogeneidad. Con la utilización de la mezcla de celulosa/PVA y el cambio de disolvente se logró obtener fibras. Se optó por utilizar PVA por sus múltiples características como lo son: la nula toxicidad, transparencia, biocompatibilidad, resistencia química y propiedades adhesivas (Qi y col., 2010; Jayani y col., 2020).

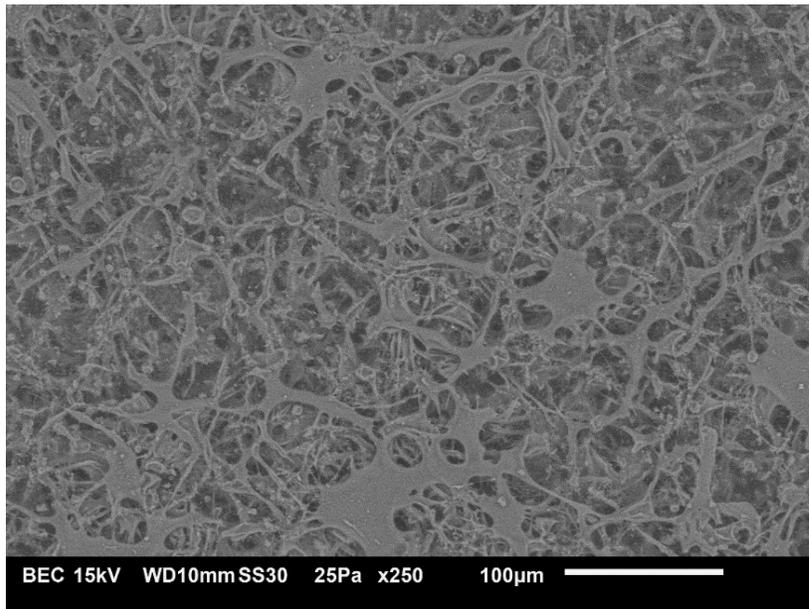


Figura. 29. Fibras de celulosa/PVA 4 % 2500x, TFA como disolvente.

5.5. Caracterización de las fibras

5.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Independientemente de las concentraciones utilizadas, solo se lograron obtener esferas o cuentas al emplear una disolución directa con TFA tal y como se muestra en la figura 28, al aumentar un poco la concentración se observó que las esferas sufrían una gran deformación y se unían formando una especie de película en la que solo se pueden distinguir fragmentos de fibra y algunas esferas que asemejan cuentas, como se ve en la figura 29. Al aumentar la concentración y manteniendo los demás parámetros fijos se observa que el voltaje resulta ser muy alto para lograr la fabricación de fibras obteniéndose una disposición poco uniforme de

cúmulos en forma de grandes gotas que se superponen unas con otras, perdiendo por completo la forma de fibras figura 30. En la figura 31 se pueden apreciar las fibras obtenidas de la disolución de celulosa comercial con DMSO, se pueden ver fibras muy delgadas y uniformes con grandes aglomeraciones que forman una especie de red formada por fibras que se adhieren unas a otras con un diámetro promedio de 0.221 μm .

En la literatura se reporta un efecto similar donde las fibras finas y gruesas unidas pueden adoptar una forma que se asemeja una red, la cual describen como “costura de sastre” al usar DMSO como disolvente, además de que algunos estudios explican que la forma de red se produce por la interacción que se da entre los átomos de O en el DMSO y el H₂O, mostrando una tendencia a formar una estructura de red 1DMSO/2H₂O. En el caso de la gran cantidad de aglomeraciones (*beads*) pueden deberse a un voltaje demasiado alto, una baja concentración de polímeros o viscosidad de la solución. La baja concentración no permite que el jet logre la consistencia necesaria para mantener la forma de la fibra, generando la extrema delgadez de las mismas, por otro lado, la poca viscosidad de la solución provoca el mismo defecto (Duque y col.,2014; Prasanth y col.,2014; Hou y col.,2015).

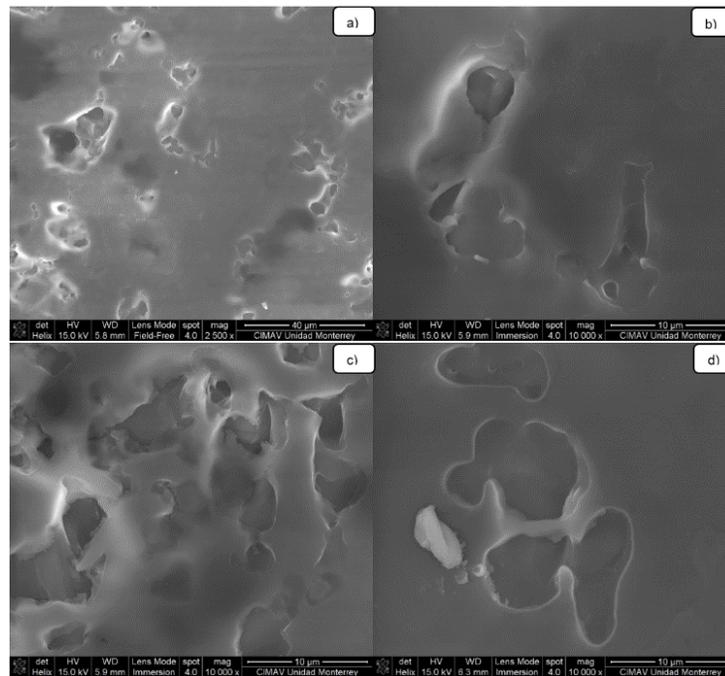


Figura. 30. Fibras de celulosa 4.5 %, TFA como disolvente a) Zona 1 a 40 mμ, b) Zona 1 a 10 mμ, c) Zona 2 a 10 mμ, d) Zona 3 a 10 mμ.

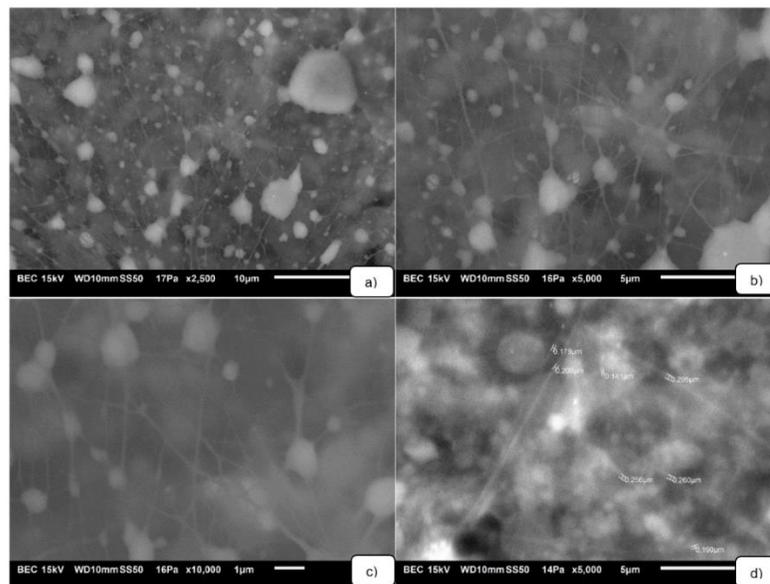


Figura. 31. Fibras celulosas/PVA 4.5 %, disolvente DSMO. a) Zona uno a 2500x, b) Zona 2 a 5000x, c) Zona tres a 10000x y d) Zona cuatro a 5000x.

6. CONCLUSIONES

Se logró extraer celulosa a partir de los residuos de cáscara de naranja y de flor de *Hibiscus sabdariffa* utilizando dos métodos de extracción el método de tres etapas y el asistido con explosión de vapor, el primero obteniendo rendimientos promedio en el caso de la naranja de 0.40 % y para la flor de *Hibiscus sabdariffa* 1.64 %. Para el método asistido por explosión de vapor se obtuvieron mejores resultados con un promedio de 12.53 % para la cáscara de naranja y un 27.68 % en el caso de la flor de *Hibiscus sabdariffa*.

Se lograron obtener fibras de una mezcla de celulosa/PVA, aunque no se lograron establecer las condiciones necesarias para la fabricación de nanofibras de la celulosa extraída de residuos orgánicos, no obstante, se ha conseguido establecer un método reproducible para la extracción de nanocelulosa a partir de residuos orgánicos por medio de un método que requiere un menor tiempo, menor gasto de reactivos y sin la necesidad de un equipo especializado a diferencia del método Sosa que no es reproducible bajo las condiciones de trabajo utilizadas en el desarrollo de esta tesis aunque si presento prometedores resultados como método de blanqueado extenso.

También se encontró que la materia prima de tipo cítrico requiere de un blanqueamiento más exhaustivo en comparación que la flor de *Hibiscus sabdariffa*, obteniéndose una celulosa sin rastros de lignina o hemicelulosa.

Los tres solventes (TFA, DES y DMSO) utilizados funcionan para la disolución de celulosa, pero las soluciones poliméricas resultantes no son aptas para realizar el electrohilado. Los DES por su viscosidad requieren de una disolución previa al electrohilado. En el caso del desempeño visto para el TFA y el DMSO, para el primero no se encontraron las condiciones para generar una fibra continua y en el caso del DMSO presentó problemas para disolver la celulosa extraída a diferencia de la celulosa comercial. También se observó que el DMSO en conjunto con la mezcla de celulosa/PVA ayuda a la formación de fibras.

En futuros estudios sería conveniente investigar el efecto de un método de blanqueado mixto en la pureza de materias primas del origen cítrico, así como

intentar optimizar el proceso de extracción además de centrar un estudio en la disolución directa de la celulosa extraída.

7. REFERENCIAS

Agbor VB, Cicek N, Sparling R, Berlin A, Levin DB. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnol Adv.* **2011**;29(6):675-685.

Ahn K, Zaccaron S, Zwirchmayr NS, Hettegger H, Hofinger A, Bacher M, et al. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose*, **2019**; 26: 429-444.

Akubueze EU, Ezeanyanaso CS, Muniru OS, Nwaeche FC, Tumbi MI, Igwe CC y Elemo GN. Extraction and Characterization of Bast Fibres from Roselle (*Hibiscus sabdariffa*) Stem for Industrial Application. *JMSRR.* **2019**; 2(4):1-7.

Alarcón-Cruz N. Exploración y caracterización morfológica de poblaciones de la Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) del estado de Guerrero, México. *Rev Mex C Agr.* **2012**; 3:601-609.

Bahadur P, Sastry NV. Principles of polymer science. 2a. edición. Gujaret: Alpha science international Ltd, **2005**:156-157.

Bernache G, Cruz SE, Mañon MC, Ojeda SB, Vázquez A, Venegas BA. Encuentro de expertos en residuos sólidos. Ciudad de México: Ciudad de México: Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología Aplicada a Residuos Sólidos A.C., **2018**; vol. 11: 244-253.

Cadenas M. T., Presenda E., Maciel A., Vera R., Hernández M. M., Pelayo L., et al. Elaboración de membranas biodegradables por electrohilado a partir de residuos de caña de azúcar. *ATAM [serie en internet]* **2018** [consultado 2020 junio 24];31(3): [aprox. 7]. Disponible en: <https://www.atamexico.com.mx/wp-content/uploads/2018/11/4.-DIVERSIFICACI%C3%93N-XL.pdf>

Caracterización de materiales poliméricos. Valencia: Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, **2016**: 33-66.

Carrillo F, Colom X, Sunol J, Saurina J. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *Eur.Polym. J.* **2004**; 40:2229-34.

Castro-Guerrero CF, Delgado-Arroyo F. La nanocelulosa: propiedades y aplicaciones. [monografía de internet]. Ciudad de México: INEEL, **2016** [consultado 2021 enero 23]. Disponible en: <https://www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf>

Chen H. Gas explosion technology and biomass refinery. 1a. edition. Beijing: Springer, **2015**:1-3.

Conti A, Huerta SF, Salvatico PL. Producción de fibra textil a partir de cáscara de cítricos. [monografía de internet]. Córdoba: Universidad tecnológica nacional, 2019 [consultado 2021 enero 26]. Disponible en: [https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/4272/Produccion%20de%20fibr a%20textil%20a%20partir%20de%20cascaras%20de%20citricos_Conti_Huerta_Sal vatico%20Viola.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/20.500.12272/4272/Produccion%20de%20fibr%20textil%20a%20partir%20de%20cascaras%20de%20citricos_Conti_Huerta_Salvatico%20Viola.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Contreras Q, Trujillo P, Hugo A, Arias O, Pérez C, Delgado F. Espectroscopia atr-ftir de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. E-Gnosis, **2010**; 8: 1-13.

Criollo GP. Extracción de celulosa de cáscara de naranja, estudio del método y aplicaciones. [monografía de internet]. Ecuador: ESPOCH, **2018** [consultado 2019 noviembre 16]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/8663>

Duque L, Rodríguez L, López M. Electrospinning: la era de las nanofibras. Rev. Iber. Polímeros. **2014**; 14(1):10-27.

Flauzino WP, Alves H, Oliveira N, Pasquini D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—Soy hulls. Industrial Crops and Products [serie en internet] **2013**[consultado 2020 enero 23]; 42:480-488. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669012003639>

Fombuena-Borrás V, Fenollar-Gimeno OA, Montañes-Muños N. Caracterización de materiales poliméricos. Valencia: Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, **2016**: 33-66.

Fried JR. Polymer science and technology. 3a. edition. Massachusetts: Pearson Education, **2014**:342-342.

Giri J, Adhikari R. A Brief review on extraction of nanocellulose and its application. BIBECHANA. **2012**; 9:81-87.

Groenewoud WM. Characterization of polymers by thermal analysis. Amsterdam, North Holland: Elsevier, **2003**:61-74.

Hongzhang C. Gas explosion technology and biomass refinery. 1a. edition. Beijing: Springer, **2015**:1-3.

Hou Y, Chen C, Liu K, Tu Y, Zhang L, Li Y. Preparation of PVA hydrogel with high-transparence and investigations on its transparent mechanism. RSC Adv. **2015**; 5:24023-24030.

Hou Y, Chen C, Liu K, Tu Y, Zhang L, Li Y. Preparation of PVA hydrogel with high-transparence and investigations of its transparent mechanism. RSC adv. **2015**; 5(31): 24023-24030.

INEGI. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales. Módulo 6: Residuos Sólidos Urbanos [monografía en internet]. Ciudad de México: INEGI, **2017** [consultado 2021 enero 21]. Disponible en: <https://www.inegi.org.mx/programas/cngmd/2019/>

Jayani T, Sanjeev B, Marimuthu S, Uthandi S. Bacterial Cellulose Nano Fiber (BCNF) as carrier support for the immobilization of probiotic, *Lactobacillus acidophilus* 016. Carbohydr Polym. **2020**; 250: 1-8.

Kargarzadeh H, Ahmad I, Thomas S, Dufresne A. Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. Weinheim: Wiley-VCH, **2017**; vol. 1:73-78.

Mamma D, Kourtoglou E, Christakopoulos P. Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. Bioresour Technol. **2008**; 99: 2373–2383.

Mariño MA, Cypriano D, Tasic L. Agroindustry Residues as a Source for Cellulose Nanofibers Production. *SBQ*. **2021**; 32:878-888.

Matteini M, Moles A. Ciencia y restauración: método de investigación. Andalucía: NEREA, **2001**: 151.

Mood SH, Golfeshan AH, Tabatabaei M, Jouzani GS, Najafi GH, Gholami M, et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [serie en internet] **2013** [consultado 2021 enero 23]; 27:77-93. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032113004103?via%3Dihub>

Mora WJ, Ramón BA. Caracterización térmica, mecánica y morfológica de fibras naturales colombianas con potencial como refuerzo de biocompuestos. *RACCEFYN*. **2017**; 41(161): 479-489.

Morán JI, Alvarez VA, Cyras VP, Vázquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. **2008**; 15: 149-159.

Morton J. Roselle. [Monografía de internet]. Florida: Purdue University, **1987** [consultado 2021 enero 27]. Disponible en: <https://www.hort.purdue.edu/newcrop/morton/roselle.html>

Mouden S, Klinkhamer PGL, Choi YH, Leiss KA. Towards eco-friendly crop protection: natural deep eutectic solvents and defensive secondary metabolites. *Phytochem Rev*. **2017**; 16:935-951.

Müller C M, Laurindo JB, Yamashita F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocoll*. **2009**; 23(5): 1328-1333.

Nogués FS, García-Galindo D, Rezeau A. Energía de la biomasa. Zaragoza: Prensas de la Universidad de Zaragoza, **2010**; 1: 126-128.

Otsuka I, Nana C, Borsali R. Simple fabrication of cellulose nanofibers via electrospinning of dissolving pulp and tunicate. *Cellulose*. **2017**:1-8.

Pech SC. Obtención y modificación de nanocristales de celulosa de residuos de agave Tequilana Weber para la producción de nanorefuerzos para Poli (ácido láctico). [monografía en internet]. Mérida, Yucatán; Centro de investigación científica de Yucatán, A.C. **2018** [consultado 2020 febrero 15]. Disponible en: https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1271/1/PCM_D_Tesis_2018_Soledad_Pech.pdf

Qi H, Sui X, Yuan J, Wei Y, Zhang L. Electrospinning of cellulose-based fibers from NaOH/Urea aqueous system. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**;295:695; 295:695-700.

Reimer L. In *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Berlin, Brandenburg: Springer, **2011**:1-12.

Rivera S, Perales A, Del Valle M, y Caamal I. Panorama de la producción y comercialización de naranja en México. *Agro Productividad* [serie en internet]. **2020** [consultado 2020 enero 21];13(7);9-14. Disponible en: <http://revista-agroproductividad.org/index.php/agroproductividad/article/view/>

Rodríguez H, Morales G, Grande D. Comprehensive review on electrospinning techniques as versatile approaches toward antimicrobial biopolymeric composite fibers. *Mater Sci Eng. C.* **2019**; 101:306-322.

Rojas N, Galeana E, Mendoza C, Araiza J, Vaca M. Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos sólidos orgánicos agrícolas para la producción de hilo que puedan sustituir a los hilos sintéticos. *Los residuos como recurso*. **2018**: 244-253.

Rosario R. Manejo de residuos sólidos urbanos para la prevención de daños a la salud en el municipio de Cuernavaca Morelos. [monografía en internet]. Cuernavaca, Morelos: Instituto nacional de salud pública. Escuela de salud pública de México, **2016** [consultado 2021 enero 22]. Disponible en: <https://catalogoinsp.mx/files/tes/055111.pdf>

Rosli NA, Ahmad I, Abdullah I. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from Agave angustifolia fiber. *Bioresources*. **2013**; 8(2):1893-1908.

SADER. Refrescante y nutritivo sabor de la jamaica [monografía en internet]. Ciudad de México: SADER, **2021** [consultado 2021 diciembre 13]. Disponible en: <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/refrescante-y-nutritivo-sabor-de-la-jamaica?idiom=es>

SEDEA. Avance de la producción agrícola perennes 2020 [monografía en internet]. Querétaro: SEDEA, **2020** [consultado 2021 enero 21]. Disponible en: https://queretaro.gob.mx/sedeapdf/estadisticas/agricultura/perenes/PE_2020_RT_M.pdf

SEMARNAT. Informe del Medio Ambiente [monografía en internet]. Ciudad de México: SEMARNAT, **2017** [consultado 2021 enero 21]. Disponible en: <https://as1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap7.html#tema1>

SIAP. Bebida de flor de Jamaica, además de sabrosa es saludable y refrescante [monografía en internet]. Ciudad de México: SIAP, **2016** [Consultado 2021 enero 21]. Disponible en: <https://www.gob.mx/siap/articulos/bebida-de-flor-de-jamaica-ademas-de-sabrosa-es-saludable-y-refrescante>

SIAP. Reporte especial naranja [monografía en internet]. Ciudad de México: SIAP, **2015** [consultado 2021 enero 18]. Disponible en: <http://infosiap.siap.gob.mx/images/stories/infogramas/100602-reporte-naranja.pdf>

Sierra I, Gómez S, Pérez D, Morante S. Análisis instrumental. España: Netbiblo, S.L., **2009**: 207-211.

Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, **2010**; 2:728-65.

Sirviö, J. A., Visanko, M., Liimatainen, H. Acidic deep eutectic solvents as hydrolytic media for cellulose nanocrystal production. *ACS*, **2016**;17: 3025-3032.

Soares-Teixeira R, Santos SF, Correira VC, Marmol G, Rocco FA, Savastano H. Celulosa nanofibrilar y pulpa celulósica usada como refuerzo en materiales. Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, **2019**: 12-20.

Sonia A, Priyan Dasan K. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibers obtained from Hibiscus sabdariffa. ELSEVIER [serie en internet] **2012** [consultado 2020 febrero 24]; 92: 668-674. Disponible en: <https://www.journals.elsevier.com/carbohydrate-polymers>

Sticklen M. Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol. Nat Rev Genet, **2008**; 9(6):433-443.

Tabil L, Adapa P, Kashaninejad M. Biomass feedstock pre-processing—part 1: pretreatment. [monografía de internet]. Londres: IntechOpen, **2011**[consultado 2021 enero 24]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/biofuel-s-engineering-process-technology/biomass-feedstock-pre-processing-part-1-pre-treatment>

Taherzadeh MJ, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. International journal of molecular sciences [serie en internet] **2008** [consultado 2021 enero 24]; 9:1621-1651. Disponible en:<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2635757/>

Tejeda LP, Tejada C, Villabona A, Alvear MR, Castillo CR, Henao DL, et al. Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña. Revista educación en ingeniería [serie en internet] **2010** [consultado 2021 enero 23];5(10): 120-125. Disponible en:<https://educacioneningenieria.org/index.php/edi/article/view/104>

Thakur VK. Nanocellulose Polymer Nanocomposites Fundamentals and Applications. Salem: Scrivener Publishing LLC,**2015**:311-340.

Weinstein L, Swartz MN. Pathogenic properties of invading microorganisms. En: Sodeman WA, Ed. Pathologic physiology: Mechanisms of disease. Filadelfia: WB Saunders, **1974**:457-472.

Wendorff JH, Agarwal S, Greiner A. Electrospinning materials, processing, and applications. Weinheim, Baden-Württemberg: John Wiley & Sons, **2012**:16-20

Wunderlich, B. Thermal analysis of polymeric materials. Berlin, Heidelberg, Brandenburg: Springer Berlin Heidelberg, **2005**:428-436.