UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

Campus Tuxpan

Maestría en Ciencias del Ambiente

“Obtención de nanocelulosa a partir de residuos de la Industria Citrícola del Municipio de Álamo Temapache Veracruz.”

TRABAJO DE INTERVENCIÓN

Que para obtener el título de:

MAESTRA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

P R E S E N T A

Zarahemla Ramírez Hernández

Directora:

Dra. Lila Margarita Bada Carbajal

Codirector:

Dr. Raúl Allende Molar

Tuxpan, Veracruz 2020

Tuxpan de Rodríguez Cano, Veracruz, a Diciembre de 2020.

El presente Trabajo de Intervención titulado: "**Obtención de nanocelulosa a partir de Residuos de la Industria Citrícola de Álamo Temapache Veracruz**", realizado por la C. **Zarahemia Ramírez Hernández**, bajo la dirección de la Dra. Lila Margarita Bada Carbajal y codirección del Dr. Raúl Allende Molar, ha sido revisado y aprobado como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

DRA. LILA MARGARITA BADA CARBAJAL
DIRECTOR

DR. RAÚL ALLENDE MOLAR
CODIRECTOR

Universidad Veracruzana

UNIVERSIDAD VERACRUZANA

FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DEL AMBIENTE

Revisión del Trabajo de Intervención de la alumna: **Zarahemla Ramírez Hernández**

JURADO EXAMINADOR

NOMBRE	FECHA	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez	27 de enero de 2021	Aprobado	
Dr. Ladislao Sandoval Rangel	29 de enero de 2021	Aprobado	
Dra. Carolina Solis Maldonado	25 de enero 2021	Aprobado	

En la presente revisión se acordó que el Trabajo de Intervención denominado "**Obtención de nanocelulosa a partir de residuos de la Industria Citrícola del Municipio de Álamo Temapache Veracruz.**" que presenta la sustentante para obtener el Grado de Maestra, está terminado por lo que puede proceder a su inmediata impresión.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de Intervención a las personas que viven en conciencia de lo que significa el respeto al medio ambiente, a los científicos, académicos, activistas y todos quienes en su paso por este planeta contribuyen en la educación para que nuestros descendientes puedan convivir en armonía con la tierra.

Somos uno con el Universo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Veracruzana por brindarme la oportunidad de pertenecer a esta casa de estudios y porque en su filosofía de enseñanza encontré de nuevo la satisfacción de aprender.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) porque con las becas económicas los alumnos podemos continuar con las investigaciones que son de nuestro interés y contribuir al desarrollo científico en México.

Gracias al coordinador de la Maestría en Ciencias Ambientales, Dr. José Luis Alanís Méndez, a todos los profesores y personal administrativo por su amabilidad en cada paso de este camino, hicieron todo más sencillo.

Gracias a mi Directora de Tesis, Dra. Lila Margarita Bada Carbajal, brillante profesora, magnífica investigadora y aún mejor amiga, por su continuo ánimo, colaboración y paciencia pero sobre todo por su generosa amistad, por escucharme y aconsejarme.

Gracias a mi codirector, Dr. Raúl Allende Molar y a mi comisión lectora Dra. Carolina Solís Maldonado, Dr. Ladislao Sandoval Rangel y Dr. Raúl Alejandro Luna Sánchez, por sus aportaciones, apoyo y colaboración y por compartir sus conocimientos de una forma cordial y siempre generosa.

Gracias a mi esposo Rodrigo Álvarez de la Cuadra Sordo, por caminar conmigo y ser mi cómplice en todo.

Gracias a mis hijos Iker y Arantxa por su alegría, su ánimo y por hacer equipo conmigo para que en casa todo funcione mejor.

Gracias a mi grupo de 15 amigos y compañeros de la maestría en Ciencias Ambientales porque cada clase fue mejor gracias a ustedes, por su amistad y apoyo.

Gracias a mis amigos y compañeros del ITSAT, por ser incondicionales, son para mí un ejemplo de que el trabajo constante y honesto rinde buenos frutos.

Gracias UV, la semilla de tu lis ya está sembrada en mí.

RESUMEN

En este trabajo se determinó que los residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache son una opción viable para la obtención de fibras de celulosa celulosa, obtenida mediante la aplicación de un método combinado químico mecánico para su aplicación en posibles mezclas con polímeros sintéticos que servirán como materia prima para la elaboración de envases.

El método de obtención de celulosa aplicado incluye hidrólisis ácida y alcalina, blanqueamiento con hipoclorito de sodio y sonicación como método mecánico, para forzar el rompimiento de las fibras de celulosa para ayudar a liberar las estructuras de tamaños micrométricos y nanométricos.

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para conocer la morfología de las fibras y arroja valores a nivel micrométrico lo que sugiere que las fibras pueden estar unas sobre otras formando agregados.

La celulosa obtenida puede utilizarse en una mezcla con polivinilos para mejorar las características físicas, mecánicas y de biodegradabilidad en aplicaciones para envases de alimentos; sin embargo no se limita y los usos pueden ser diversos, abriendo así la posibilidad de agregar valor a un subproducto de la industria alimentaria.

Palabras clave: Industria citrícola, nanocelulosa, hidrólisis, sonicación, biodegradabilidad.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN 9

II. ANTECEDENTES 13

2.1 Materiales derivados del petróleo 13

2.2 Alternativa al plástico 14

2.3 Residuos de naranja 15

2.4 Celulosa de cáscara de naranja. 17

2.5. Nanocelulosa 18

2.6 Aplicaciones de la nanocelulosa 19

2.7 Métodos de obtención de nanocelulosa 21

2.8 Caracterización de la nanocelulosa. 23

2.9 Microscopia Electrónica de Barrido SEM 27

III. OBJETIVOS 32

3.1 Objetivo General 32

IV. ÁREA DE ESTUDIO. 33

4.1 Distribución de la Empresas Procesadoras de Cítricos. 33

V. MATERIALES Y MÉTODOS. 34

4.1 Obtención de residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache 34

4.2 Tratamiento de la muestra para la obtención de nanocelulosa 34

VI. RESULTADOS. 37

VII. DISCUSIÓN. 51

VIII. CONCLUSIONES Y APLICACIÓN PRÁCTICA. 54

BIBLIOGRAFÍA 56

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Técnicas para la caracterización de celulosa 26

Cuadro 2. Tamaño de nanocelulosa con diferentes tratamientos analizadas con Microscopia Electrónica de Barrido. 30

Cuadro 3. Condiciones de magnificación y escala para las micrografías de nanocelulosa 36

Cuadro 4. Ancho de las fibras de nanocelulosa obtenida de los residuos de la industria citrícola .....**¡Error! Marcador no definido.**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa Estratégico Nacional para el cultivo de naranja……2

Figura 2. Industrias procesadoras de Naranja de Álamo Temapache Veracruz. . 33

Figura 3. Procedimiento para obtención residuos sólidos de naranja. 34

Figura 4. Celulosa obtenida de residuos de la industria citrícola..... 37

Figura 5. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2000x. 38

Figura 6. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm ,1850x. 39

Figura 7.Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2320x. 40

Figura 8. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2870x. 41

Figura 9. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2940x. 42

Figura 10. Diámetro de fibras con escala de 20µm. 43

Figura 11. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5000x. 44

Figura 12. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µ, 3560x. 45

Figura 13. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5960x. 46

Figura 14. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 6000x. 47

Figura 15. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5000x. 48

Figura 16. Análisis de diámetro de fibras con escala de 10µm. 49

Figura 17. FTIR. Espectro de reflectancia para residuos de la industria citrícola.50

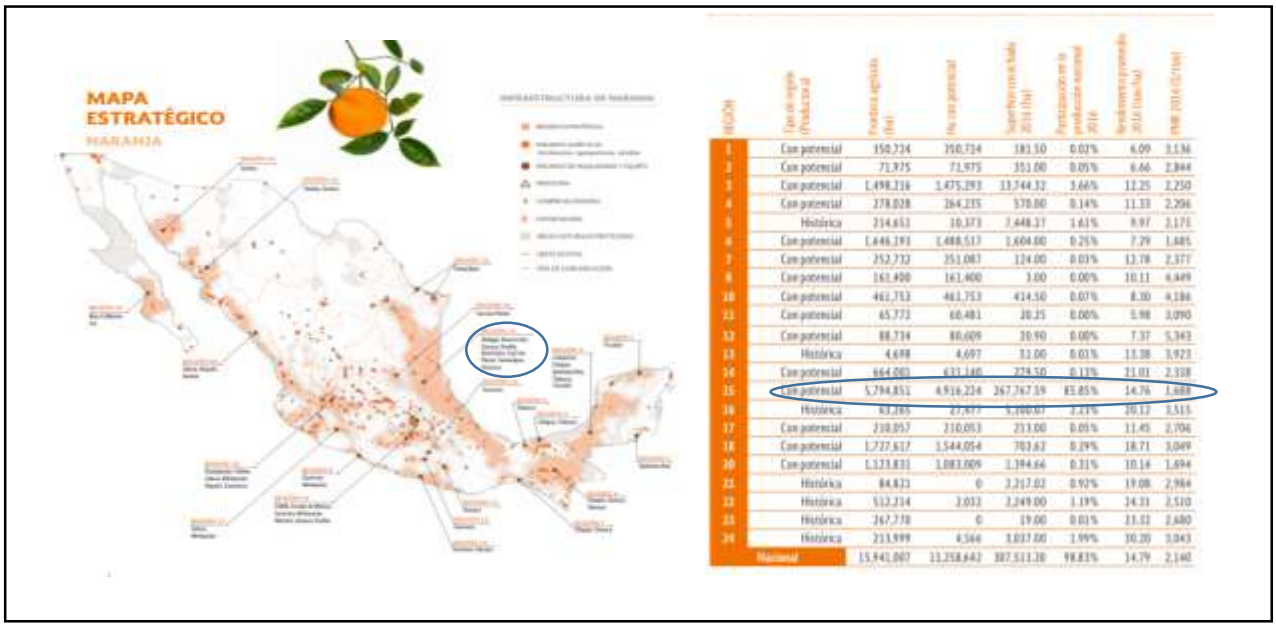
Figura 18. Comparación de FTIR fibras de Álamo Temapache (a) y celulosa obtenida por Mariño (b). 53

INTRODUCCIÓN

Los plásticos se acumulan en grandes cantidades causando problemas ambientales pues su degradación es muy lenta, en este sentido, el reemplazo de los plásticos no degradables por biopolímeros totalmente degradables obtenidos a partir de fuentes de carbono renovables sería una solución para este problema (De Almeida *et al*., 2004). La biomasa lignocelulósica es un recurso alternativo a los combustibles fósiles ya que es abundante, económica y tiene varias alternativas de uso (Lee *et al*., 2014). La biomasa lignocelulósica proviene de: residuos agrícolas, forestales, alimenticios e industriales; en este sentido la industria alimentaria es uno de los sectores productivos que más impacto ambiental genera, por sus procesos o por los diferentes productos que salen al mercado (Macedo, 2018). En los productos alimenticios, el ciclo de vida involucra componentes que se relacionan íntimamente con los planes de producción más limpia (Mercado y Córdova, 2011). Uno de los más críticos es el de los materiales de empaque, desde el punto de vista medioambiental se han buscado alternativas para disminuir la generación de residuos, permitiendo utilizar procesos que les den un valor agregado y que contribuyen en el uso de tecnologías sostenibles (Méndez, 2014).

México produce diferentes frutas que se comercializan en fresco, dentro de los mas importantes se encuentra la naranja debido a la cantidad de toneladas producidas, en los últimos años ha aportado el 1.15% al producto interno bruto agrícola y representa el 7% de las frutas que se comercializan en el país. (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, 2016). El principal productor en México es el estado de Veracruz ubicado en la región estratégica 15

dentro del mapa de planeación agrícola nacional de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y alimentación como se observa en la figura 1. y dentro del estado el municipio de Álamo Temapache ocupa el primer lugar en producción (Sistema de Información Agropecuaria y Pesquera, 2019).



REGIÓN	Tipo de región (Productividad)	Hectáreas agrícolas (ha)	Ha con potencial	Superficie sembrada 2016 (ha)	Participación en la producción nacional 2016	Rendimiento promedio 2016 (ton/ha)	PMR 2014/15/16)
1	Con potencial	350,724	350,724	183.50	0.03%	6.09	3,136
2	Con potencial	71,975	71,975	351.00	0.05%	6.66	2,844
3	Con potencial	1,498,216	1,475,293	13,744.32	3.66%	12.25	2,250
4	Con potencial	278,028	264,215	570.00	0.14%	11.33	2,294
5	Histórica	214,612	10,373	7,448.27	1.61%	9.97	2,171
6	Con potencial	1,446,191	1,488,517	1,604.00	0.25%	7.29	1,685
7	Con potencial	252,732	251,087	124.00	0.03%	12.78	2,377
8	Con potencial	161,400	161,400	3.00	0.00%	10.11	4,449
10	Con potencial	461,753	461,753	414.50	0.07%	8.30	4,184
11	Con potencial	65,772	60,481	30.25	0.00%	5.98	3,090
12	Con potencial	88,734	88,609	20.90	0.00%	7.37	5,343
13	Histórica	4,698	4,697	31.00	0.00%	13.38	3,923
14	Con potencial	664,081	631,140	229.50	0.13%	21.01	2,338
15	Con potencial	5,794,851	4,916,224	267,767.59	85.85%	14.76	1,888
16	Histórica	63,285	27,977	5,160.07	2.21%	20.12	3,515
17	Con potencial	210,057	210,053	213.00	0.05%	11.45	2,704
18	Con potencial	1,727,617	1,544,054	703.62	0.29%	18.71	3,049
20	Con potencial	1,123,831	1,083,009	1,394.64	0.31%	10.14	1,694
21	Histórica	84,821	0	2,217.02	0.92%	19.08	2,984
22	Histórica	512,214	3,032	2,249.00	1.19%	24.31	2,510
23	Histórica	267,770	0	19.00	0.01%	21.32	2,680
24	Histórica	213,999	4,544	3,037.00	1.99%	30.20	3,943
Nacional		15,941,007	13,258,642	307,513.20	98.83%	14.79	2,140

Figura 1. Mapa estratégico nacional para el cultivo de naranja.

El procesamiento de la naranja se utiliza principalmente para la obtención de jugos, pectinas y aceites esenciales; sin embargo, durante el proceso se generan residuos que representan aproximadamente el 50% del peso de la fruta (Koppar y Pullammanappallil, 2013). En el municipio de Álamo Temapache se encuentran ubicadas 5 empresas procesadoras de naranja (Bada *et al*., 2013); que producen residuos sólidos compuestos por cáscara y semillas. La cáscara de naranja ha sido utilizada en productos comerciales como enzimas, etanol, biomasa microbiana, entre otros (Brown *et al*., 2017). Los residuos contienen principalmente fracciones

de polisacáridos insolubles como la celulosa, pectina y lignina que han sido utilizados para la producción de bioetanol, pero los altos costos y el bajo rendimiento han impedido su comercialización (Dwaight, 2011).

La celulosa es una molécula formada por largas cadenas de glucosa unidas, por lo que se dice que tiene un alto grado de polimerización, aunque este también depende del origen y del tratamiento. La celulosa es considerada un biopolímero, ha tenido aplicaciones en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Los biopolímeros son obtenidos a partir de recursos renovables, ofrecen ventajas al ser biodegradables, reciclables, no tóxicos y biocompatibles en comparación con los polímeros sintéticos (Tang *et al*., 2012). La nanocelulosa es un material con propiedades mecánicas altas, baja densidad, gran capacidad dieléctrica y que presenta dimensiones en el rango de los nanómetros (Herrera Terán, 2018). Es un material novedoso que se ha utilizado realizando mezclas con otros materiales, entre las tecnologías con mayor tendencia se encuentran los nanocompuestos en empaques para alimentos. (Méndez *et al*., 2014). Por definición, un material que tenga al menos una dimensión menor o igual a 100 nanómetros, puede ser considerado como un nanomaterial. En ese sentido, varios tipos de biomasa vegetal pueden ser utilizados para extraer nanocelulosa (Mondal, 2017). La nanocelulosa es un compuesto de fibrillas de celulosa de tamaño nanométrico con alta relación de aspecto. Las dimensiones típicas de las nanofibras de celulosa son 5-50 nanómetros de diámetro y hasta 2 micrómetros de largo (Blanquinta L., Andrés S., Cerruti P., Lorenzo G., 2019).Estudios recientes (Lee *et al*., 2014; Mishra *et al*., 2018; Matharu *et al*., 2018). Demuestran que la nanocelulosa está creando una

revolución en la ciencia de los materiales, debido a sus diversas aplicaciones, es el polímero más abundante en la naturaleza y ofrece varias ventajas como su alta compatibilidad con otros materiales, baja densidad, resistencia mecánica, además de la biodegradabilidad y bajo costo. Debido a las aplicaciones que puede tener en la industria alimentaria, salud, productos higiénicos y cosméticos, pinturas y sensores, se espera que el mercado de la celulosa vaya en aumento (Matharu *et al.*, 2018).

Este proyecto tiene como objetivo determinar si los residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache son una opción viable para la obtención de nanocelulosa, materia prima importante en la fabricación de envases, que podrían ser lo que la industria citrícola de Álamo Temapache Veracruz necesita para obtener un beneficio al darle valor agregado a los residuos sólidos; esto proporciona un beneficio económico para este sector y además disminuye el impacto negativo que los residuos sólidos podrían causar al medio ambiente.

I. ANTECEDENTES

2.1 Materiales derivados del petróleo

Los productos derivados del petróleo cobran importancia cuando el precio del combustible aumenta y además también aumenta la preocupación por agotar las reservas existentes(Jiménez y Tromben, 2007). Las estimaciones varían mucho, ya que la información que suministran los países que tienen reservas de petróleo no siempre es confiable, pero lo más probable es que empiecen a agotarse en las próximas décadas (Bravo y Martínez, 2016). Debido a esta situación, la investigación aplicada a plásticos obtenidos de otras fuentes ha tomado un nuevo impulso y los bioplásticos aparecen como una alternativa prometedora (De Almeida *et al.*, 2004).

El banco Mundial reporta que cada año se generan 2.2 millones de toneladas de residuos sólidos y que en el año 2025 esta cantidad incrementará un 70% con respecto al año 2013. Los residuos sólidos que predominan son los plásticos. Estos materiales se dirigen al océano causando daño a especies marinas y aves (Macedo, 2018).

La problemática de los residuos plásticos suele ser compleja debido a que están involucrados varios factores, los sistemas de gestión integral de residuos proponen que se priorice la prevención, seguida del reciclaje y la reutilización sin embargo

aún no se logra que los plásticos cumplan al 100% con estas características. Por estas razones se buscan alternativas de materiales plásticos que puedan ser biodegradables o amigables con el medio ambiente. Los biopolímeros son aceptados por las empresas que quieren ser amigables o cuidadosas con el medio ambiente (Marina, 2014).

El proyecto de Norma Mexicana E-260-CNCP-2013 define a los bioplásticos como plásticos biodegradables o que en su constitución proviene de: a) materias primas de origen renovable o biodegradable, b) Materias primas de origen renovable, no biodegradables y c) materias primas de origen petroquímico y que es biodegradable (Vázquez *et al.*, 2015).

Uno de los principales usos de los plásticos son los envases para alimentos, actualmente se busca que estos tengan características especiales como la baja migración de los compuestos del plástico hacia el alimento, la resistencia y que salvaguarden la inocuidad; actualmente, dentro de las características se busca que sean amigables con el medio ambiente o biodegradables (Lani *et al.*, 2014)

2.2 Alternativa al plástico

La biomasa se ha convertido en una posible alternativa ecológica a los recursos fósiles (Sánchez *et al.*, 2010) la biomasa lignocelulósica es un material abundante en la naturaleza (Pineda, 2017), se estima que la producción de biomasa lignocelulósica en el mundo es de aproximadamente 1.3 $x10^{10}$ toneladas métricas por año, este tipo de biomasa incluye a los residuos de agricultura, residuos

forestales, cultivos energéticos, residuos de alimentos y residuos orgánicos municipales e industriales (Lee *et al.*, 2014).

La celulosa proviene principalmente de fibras naturales, debido a sus características químicas puede ser utilizada en diversas aplicaciones, estas características dependen de diferentes factores como la fuente de procedencia, el tamaño de las fibras, la composición y configuración de las paredes celulares (Salgado, 2017). La celulosa de madera contiene microfibras que forman una matriz con los componentes no celulosicos como la hemicelulosa y la lignina cuya función es proporcionar cristalinidad y fuerza a la célula. En la actualidad, la celulosa se ha utilizado en el desarrollo de materiales innovadores (Mishra *et al.*, 2018).

2.3 Residuos de naranja

Los residuos de naranja contienen fracciones de polisacáridos insolubles como la celulosa, hemicelulosa y pectina, los cuales pueden ser tratados con enzimas que hidrolizan azúcares usando una combinación de enzimas hidrolíticas tales como celulasas y pectinasas (Mikán y Castellanos, 2004). Los residuos de frutas ofrecen flexibilidad en los procesos de conversión de biomasa-etanol. Existen numerosas investigaciones (Mariño *et al*., 2018; Zaín,2014; Naz *et al*.,2016; Cypriano *et al*.,2016) publicadas acerca de la conversión de residuos cítricos a etanol pero, la baja producción y la baja productividad del etanol han impedido la comercialización de estos procesos (Dwaight *et al.*, 2011).

La mayor parte de la producción de naranja se utiliza para generar productos como jugos y mermeladas los cuales generan grandes cantidades de desechos(Serrat

et al., 2016) Aproximadamente del 50-60 % del peso de la fruta procesada se transforma en desechos que se componen de cáscara, semillas, residuos de las membranas de fibra(Yepes *et al.*, 2008).

Históricamente la industria cítrica ha controlado la producción de estos desechos, generando productos con valor agregado como alimento para ganado, melazas y D- Limoneno. Los productos que se generan a partir de los desechos generalmente solo son obtenidos en las grandes industrias procesadoras (Londoño, 2012). En el caso de las aguas residuales generadas en la industria cítrica, lo más común es utilizarlas en lagunas de aguas residuales o procesos de lodos activados (Koppar & Pullammanappallil, 2013).

Los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización (Rodríguez y Fernández, 2016), ya que no son de utilidad en el proceso que los generó pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico de interés comercial y/o social (Mejías *et al.*, 2016) El problema al que se enfrentan los residuos agroindustriales es que no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, además de que falta capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final (Cury *et al.*, 2017). Así como una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final.

En cuanto a los subproductos de la industria de jugos cítricos (bagazo y cáscara) la Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y Agricultura (FAO)

reporta que para 2004 se tuvo una producción mundial de cítricos de 102, 239,670 toneladas, de las cuales Colombia aportó la mayor cantidad, 305, 000 toneladas y el Tolima en segundo lugar con un aporte de 144, 550 toneladas. De esa cantidad y suponiendo que el 50% de la producción mundial, nacional y departamental se destine para esta industria se obtendría una generación de desechos de 25, 599 918 toneladas y 36138 toneladas, respectivamente (Sánchez *et al.*, 2010).

2.4 Celulosa de cáscara de naranja.

La fibra es uno de los principales componentes de la pared vegetal, en la cual se encuentran: colorantes, aceites esenciales, pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina (Chavez & Domine, 2013). Las pectinas conforman del 60 al 70% del total de la fibra y el restante corresponde a celulosa, hemicelulosa y trazas de lignina. En el limón la celulosa corresponde al 20.6% mientras que en la naranja corresponde a 16.2% del peso de la fruta fresca (Yepes *et al.*, 2008).

Las propiedades fisicoquímicas de los residuos agroindustriales de cítricos dependen de las condiciones climáticas y del terreno donde se hayan generado, la celulosa valores de 13%, hemicelulosa 13.8% y lignina 1% (Sánchez *et al.*, 2010).

La lignina, y la hemicelulosa, son polímeros interesantes para el desarrollo de la industria ya que constan de ciertas características por lo que las fibras vegetales cuentan con ventajas sobre las fibras sintéticas como su disponibilidad, precio, son biodegradables y pueden ser utilizadas como materias primas para la elaboración de una gran variedad de materiales nuevos (Restrepo *et al.*, 2016).

Existen algunos tipos de celulosa y entre ellos las más destacadas son la α-Celulosa, β- celulosa y ϒ-celulosa. La primera y de mayor interés, es aquella que se caracteriza por ser inmiscible en disoluciones con pH alto y está presente generalmente en la madera o se le extrae de manera industrial mediante métodos de maceración con la finalidad de poder aislarla de la lignina y otros compuestos presentes naturalmente ligados a ella (Carreño *et al.*, 2012).

La celulosa es una cadena lineal con moléculas de anillos de glucosa ($C_6H_{10}O_5$) ligada a través de un enlace covalente de oxígeno al Carbono 1 de un anillo de glucosa y al Carbono 4 del anillo adyacente. Múltiples cadenas de celulosa están unidas entre sí por puentes de hidrógeno formando fibrillas de celulosa que tienen regiones desordenadas (amorfas) o altamente ordenadas (cristalinas). Las regiones amorfas pueden ser selectivamente hidrolizadas por ácidos, dejando las regiones cristalinas (menos reactivas) de tamaño nanométrico llamadas nanocristales o nanofibras de celulosa. Sus módulos de tensión de 145 GPa, son mayores que el Kevlar R (130 GPa) (Bolio *et al.*, 2011).

2.5. Nanocelulosa

La nanocelulosa es un material innovador que se extrae de las plantas y bacterias no patogénicas (Golmohammadi *et al.*, 2017). Su aplicación en la biotecnología ha contribuido con la calidad óptica de los sensores y biosensores que sirven para detectar enfermedades y otras funciones (Rumayor *et al.*, 2005). El aporte de la nanocelulosa a la ciencia y al medio ambiente ha sido tal que podría suplir a

materiales como plásticos y vidrio en la creación de nuevos dispositivos accesibles para los usuarios (Méndez, 2014).

La nanocelulosa se genera en materiales orgánicos y hay dos formas de extraerla (Pech, 2018). Una es a partir de la mezcla de ciertas plantas que generan una pulpa con estructuras en nano escala y la otra es sintetizada mediante una bacteria no patogénica y probiótica (*acetobacter xylinum*) que comúnmente se encuentra en el suelo o en algunas frutas en descomposición (De Almeida *et al.*, s. f.)

La nanocelulosa se ha modificado con otros nanomateriales ópticamente activos. Un nanomaterial o una nanoestructura deben encajar entre uno y cien nanómetros (Berlanga, 2013). Los nanomateriales que se combinan con la nanocelulosa son nanopartículas de metales nobles tales como la plata y el oro (Lani *et al.*, 2014). También utilizan quantum dots, (nano partículas con cero dimensiones o bien que en sus tres dimensiones están a escala nanométrica) (Gutierrez, 2017) , nano cristales semiconductores con propiedades fotoluminicentes que cuando son iluminados con longitud de onda generalmente responden a una longitud de onda de energía más baja y por lo tanto distintas (Villegas, 2017).

2.6 Aplicaciones de la nanocelulosa

Entre las tecnologías con mayor tendencia se encuentran los sensores, nano compuestos, empaques e inocuidad (Méndez, 2014) . En el campo de la industria los principales desarrollos de la nanotecnología han girado en torno a los empaques y envases para alimentos (Mishra *et al.*, 2018). Las aplicaciones son diversas y van desde el diseño y desarrollo de aditivos a la medida del consumidor(De Almeida

et al., 2004). Particularmente en empaques, se incluyen los nano materiales inteligentes, que informan o alertan al consumidor sobre una probable contaminación del producto y/o de la presencia de agentes patógenos (Méndez, 2014).

La importancia de las mezclas entre biopolímeros radica en que ninguno por sí mismo genera películas con las propiedades que se requieren para la conservación de alimentos (Brown *et al.*, 2017). Es por ello que, dependiendo de la necesidad específica se pueden seleccionar las películas con características deseadas para luego mezclarlas y obtener mejores resultados; generando empaques con propiedades a la medida (Chalco, 2004). El rendimiento y algunas propiedades requeridas para los empaques de alimentos no se logran alcanzar únicamente con biopolímeros, es por ello que un remplazo total de materiales sintéticos aun no es factible (Villada *et al.*, 2007). La incorporación de biopolímeros naturales en polímeros sintéticos biodegradables proporciona una manera de reducir el costo global del material y ofrece un método para modificar sus propiedades y reducir su tiempo de biodegradación (De Barros *et al.*, 2018).

Las fibras de nanocelulosa son extremadamente delgadas, el espesor de las nanofibras puede ser de 3-4 nm, debido a las características estructurales de estas nanofibras se pueden utilizar como reforzamiento de nanomateriales para plásticos, aplicaciones médicas, biosensores y envases (Hiasa *et al.*, 2014).

Producir fibras es mas barato que producir nano fibras, sin embargo, la nano celulosa tiene propiedades deseables como puede ser el alto porcentaje de cristalinidad, la estabilidad térmica, la capacidad de reforzamiento, buen

comportamiento a la dispersión, biodegradabilidad y alto rendimiento, es por esto que en los últimos años se han reportado trabajos de investigación sobre el aislamiento de nanofibras de frutas y vegetales y sus posibles aplicaciones (Reddy *et al.*, 2018).

2.7 Métodos de obtención de nanocelulosa

Algunos de los tratamientos más exitosos para la extracción de la nanocelulosa incluyen tratamientos alcalinos que ayudan a remover las fracciones de hemicelulosa y lignina (Pulido *et al.*, 2016). La liquefacción es un método efectivo para convertir los sólidos de la biomasa en bio-poliol que se ha usado satisfactoriamente en las preparaciones de nanocelulosa (Ramos y Gil, 2017).

La estructura de la nanocelulosa puede ser de tres tipos: Nanocristales de Celulosa (CNC), Nano Fibras de Celulosa (CNF) y Celulosa Bacteriana (CB). CNC y CNF son las más comunes, estos tres tipos tienen diferentes características que dependen de la fuente de extracción y de las condiciones utilizadas en las técnicas de obtención (Pech, 2018).

La CNC es principalmente extraída mediante hidrólisis ácida con métodos que utilizan el control de las temperaturas utilizando ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido bromhídrico. El ácido Sulfúrico es el más utilizado debido a su versatilidad y porque dota a la superficie con una densidad de carga y hace que las suspensiones coloidales sean más estables.

Los métodos de obtención de nanocelulosa cristalina se realizan mediante tres procesos: (i) desintegración mecánica, (ii) tratamientos biológicos y químicos y (iii) combinación de métodos químicos y mecánicos (Castro y Delgado, 2016).

La principal diferencia entre la nanocelulosa cristalina y las nano fibras es su dimensión o tamaño y porcentaje de cristalinidad. Las nanofibras contienen celulosa cristalina y amorfa del orden delos micrómetros mientras que la nanocelulosa cristalina (90%cristalinidad) se encuentra con longitud menor a los 500nm (Meng *et al.*, 2019).

Otros métodos de obtención de nanocelulosa que han sido reportados (Harini *et al.*, 2018) incluyen procesos de irradiación con microondas, combinación de métodos químicos y enzimáticos y homogenización a altas presiones. Al utilizar grandes cantidades de ácidos y temperaturas elevadas se incrementa el costo de producción y los problemas medioambientales, por eso se buscan diferentes alternativas(Carreño *et al.*, 2012). El método hidrotérmico es un proceso que utiliza altas presiones y temperaturas moderadas en el cual las moléculas de biomasa primero son hidrolizadas para obtener fracciones mas pequeñas, en este método el agua no solo funciona como reactante si no también como catalizador y la biomasa puede ser degradada mediante condiciones de bajo consumo de energía, en estas condiciones hidrotérmicas el agua es ionizada y las concentraciones de H^+ y OH^- en el sistema empiezan a aumentar, así que el agua subcrítica tiene las funciones de catalizador ácido y álcali (Guarnizo *et al.*, 2009). La constante estática dieléctrica de la solución de agua subcrítica decrementa de solvente polar a solvente no polar promoviendo la disolución de compuestos iónicos. Bajo estas condiciones la

hidrólisis se realiza mas fácilmente y se pueden utilizar concentraciones menores de ácido (Shi *et al.*, 2018)

La celulosa micro cristalina también es conocida como celulosa parcialmente hidrolizada o depolimerizada (Hiasa *et al.*, 2014). La estructura y las características de la microcelulosa cristalina varían de acuerdo a su origen, condiciones de la hidrólisis, concentración del ácido utilizado, etc. Se han investigado diferentes métodos de extracción para este material, por ejemplo hidrólisis con ácido clorhídrico al 2.5N, utilizando blanqueamiento con clorito de sodio al 0.7% (p/v), seguido de un tratamiento alcalino con Hidróxido de Sodio al 17.5% y una segunda hidrólisis con ácido Sulfúrico al 55% (p/p). Otro método utilizado para la extracción es emplear 1 mol/l de Hidróxido de sodio seguido de un blanqueamiento con hipoclorito de sodio 1:1 y finalmente la hidrólisis con ácido sulfúrico (Kian *et al.*, 2017).

2.8 Caracterización de la nanocelulosa.

El desarrollo de las técnicas de espectroscopia y microscopia proporciona información muy precisa de las nanoestructuras de celulosa y analizan los efectos de las diferentes formas de obtención y aislamiento. Usualmente el pretratamiento fisicoquímico rompe las paredes celulares y permite un acceso más fácil a las nano fibras (Zain, 2014).

La estructura y morfología de la nanocelulosa obtenida mediante hidrólisis puede analizarse utilizando Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), el análisis de la estructura

se realiza con Resonancia Magnética Nuclear RMN, Difracción de rayos X (XRD) y con Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR (Mariño *et al.*, 2015).

El índice de cristalinidad es un valor que se puede calcular con los datos obtenidos en el XRD mediante la ecuación de Segal donde se utiliza la Intensidad del pico 002 (I002) menos la intensidad contenida entre el pico 002 y el 101 (I_{AM}). De esta manera sustituyendo en la ecuación obtiene el índice de cristalinidad (Naz *et al.*, 2016)

$$CI= (I_{002} – I_{AM}) / I_{002}$$

En el cuadro 1, se muestra un resumen de las técnicas de caracterización reportadas por diferentes autores, donde se encuentra coincidencia entre las técnicas aunque la fuente de obtención de la celulosa puede ser diferente.

Cuadro 1. Técnicas para la caracterización de celulosa.

Equipo	Tipo de Análisis	Año	Producto	Referencia
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfología	2015	Naranja	(Mariño *et al*., 2015).
Microscopía Electrónica de Emisión de Campo (FESEM)	Morfología			
Resonancia Magnética Nuclear (MNR)	Índice de Cristalinidad			
Difracción de rayos X (XRD)	Índice de Cristalinidad			
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	Propiedades Estructurales	2014	Toronja	(Zain, 2014)
Difracción de rayos X (XRD)	Índice de Cristalinidad			
Sonicador	Prueba de Solubilidad	2016	Residuos de cítricos	(Naz *et al*., 2016).
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfología			
Difracción de rayos X (XRD)	Índice de Cristalinidad, Morfología			
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	Estructura	2018	Fibra de cítricos	(Valdez-Valdez, 2018).
Resonancia Magnética Nuclear (MNR)	Composición y Tipos de Enlace			
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	Picos de Lignina	2017	Jamaica	(Kian *et al*., 2017).
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfología			
Dispersión de Rayos X (DEM)	Composición, índice de cristalinidad			
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Características térmicas			
Difracción de rayos X (XRD)	Índice de Cristalinidad	2014	Mandarina	(Hiasa *et al*., 2014)
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfología			
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	Composición			
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	Composición	2018	Pastos	(Reddy *et al*.,2018)
Resonancia Magnética Nuclear (MNR)	Tipos de enlace, grupos funcionales			
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Morfología			

Difracción de rayos X (XRD)	Índice de Cristalinidad			
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Características térmicas			

2.9 Microscopia Electrónica de Barrido SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras. Es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente (Clavijo, 2013).

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones para ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) y otra característica importante es la apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) (Kang *et al.*, 2013).

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo (Sánchez, 2019).

La microscopia electrónica de barrido se utiliza para analizar la morfología y estructura de las fibras de nanocelulosa, sometiendo al material a una incidencia de

electrones, utilizando una magnificación de 1000x, 2000x y 6000x y un rango de medición de distancia de 10 µm, 20 µm y 50 µm (Pineda, 2017).

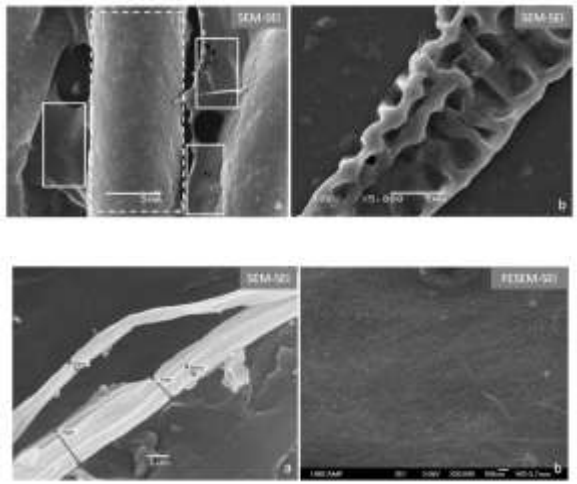
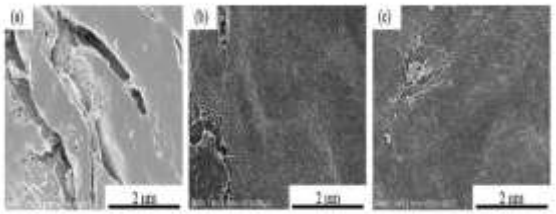
(Mariño *et al.*, 2015), estudiaron nanocelulosa de residuos cítricos en la que aplicaron tratamientos combinados para la eliminación de compuestos no celulósicos y la obtención de fibras de nanocelulosa. En el primer experimento sometieron los residuos a un tratamiento de blanqueado con clorito de sodio, hidrólisis alcalina seguida de hidrólisis ácida y en el segundo experimento utilizaron un cóctel de enzimas *Xanthomonas axonospodis pv.citri.* Encontrando que después del tratamiento de blanqueado y delignificación la biomasa de residuos cítricos mantiene una estructura empacada relativamente cerrada y las superficies se encuentran cubiertas con material residual. El efecto de la digestión enzimática fue verificado por la degradación completa del material celulósico delgado y vulnerable, en este caso las fibras obtenidas fueron de aproximadamente de 458 nm de longitud, 10 nm de ancho y 47 nm de relación longitud-aspecto. Lo cual se considera una relación alta. Posteriormente (Mariño *et al*. 2018) aplicaron sonicación y obtuvieron fibras de tamaño micrométrico debido a que el rompimiento de las fibras en la sonicación provoca que se agrupen y debido a esto se pueden contabilizar tamaños a nivel de micrómetros, dificultándose la medición del largo de las fibras ya que normalmente están cubiertas unas con otras. El diámetro encontrado en este caso se encuentra entre 18.40 nm y 5.8 nm.

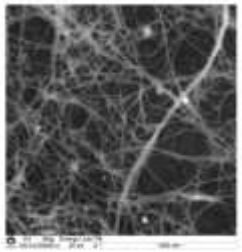
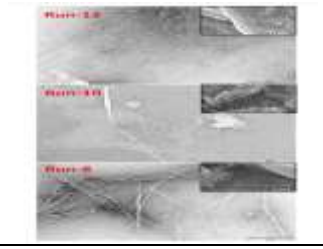
Matharu *et al*. (2018) estudiaron fibras de cítricos en las que analizó el efecto de las temperaturas y encontró que las fibras de nanocelulosa predominan a temperaturas superiores a los 180°C, los cristales se forman a 200°C y los efectos de agregación

se dan a temperaturas superiores a los 180°C, además la pectina y la hemicelulosa se descomponen a temperaturas de 140°C. Los tamaños de nanocelulosa obtenida fueron a 120°C, 5.2 nm, a 160°C el tamaño fue de 9.0 nm y a temperatura de 200°C se encontraron tamaños de 19nm.

En el cuadro 2, se muestra un resumen de los análisis SEM realizados a residuos de naranja, mandarina y otras nombradas como residuos cítricos en las que diferentes autores han utilizado SEM para obtener datos sobre la estructura de las fibras de nanocelulosa. Se pueden observar diferentes tamaños de acuerdo a los tratamientos aplicados basados principalmente en tratamientos químicos con bases y ácidos para facilitar el rompimiento de las moléculas complejas.

.

Micrografía SEM	Referencia	Condiciones de análisis	Producto
	(Mariño *et al.,*2015)	a) Tamaño de las fibras 5µm revestimiento con material residual.Biomasa de residuos cítricos pretratada con: NaOH 4%(w/v) 120°C 20 min. $NaClO_2$ 1.7% (w/v) 30 min. 120°C pH= 4.5 b)Tratamiento enzimático *Xantomonas axonopodis pv.citri* 48h. 45°C pH=5 a) Fibra y mazo de fibras. Ancho de las fibras 580nm – 1.92µm b)Fibras en detalle 50000 x	Naranja
	(Hiasa *et al.,* 2014).	a) Sin tratamiento. Nanofibras cubiertas con una capa de pectina. b) Tratamiento multipasos, remoción de pectina c) Tratamiento hidrotérmico, remoción de pectina	Mandarina
	(Mariño *et al.,* 2018). Sonicación: 5 min.	Hidrolisis alcalina: NaOH 1.6%, 2%.3%,4% (w/v) 120°C, 1atm, 20 min. Blanqueamiento: $NaClO_2$ 1%, 80°C, 30 min. pH= 4.5 Tratamiento ácido: H_2SO_4 10% 30 min. 1:8	Naranja

			
	Matharu, *et al*. 2018.	Run-8: 200°C, fibras de 19.8nm Run 13:120°C, fibras de 5.2 nm de anchura Run -10: 160°C, fibras de 9nm de anchura	Cítricos

Cuadro 2. Tamaño de nanocelulosa proveniente de cítricos obtenida con diferentes tratamientos y analizadas con Microscopia Electrónica de Barrido

OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Determinar si los residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache son una opción para la obtención de nanocelulosa, materia prima importante en la fabricación de envases.

Objetivo particular 1

Obtener nanocelulosa a partir de los residuos de la industria citrícola del municipio de Álamo Temapache mediante un método combinado químico-mecánico.

Objetivo particular 2

Caracterizar la nanocelulosa obtenida de los residuos de la industria citrícola mediante Microscopia Electrónica de Barrido y espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR.

II. ÁREA DE ESTUDIO.

4.1 Distribución de la Empresas Procesadoras de Cítricos.

El estudio de la obtención de nanocelulosa de la industria citrícola se sitúa en el municipio de Álamo Temapache, ubicado al norte del Estado de Veracruz, contempla 460 localidades de las cuales 4 son urbanas y 456 son rurales (Secretaría de Finanzas y Planeación., 2018). En el municipio existen cinco empresas procesadoras de naranja IQCitrus, Procitrus, Citrofrut, Indumesa y Dupont las cuales se localizan en la zona urbana del Municipio, figura 1.

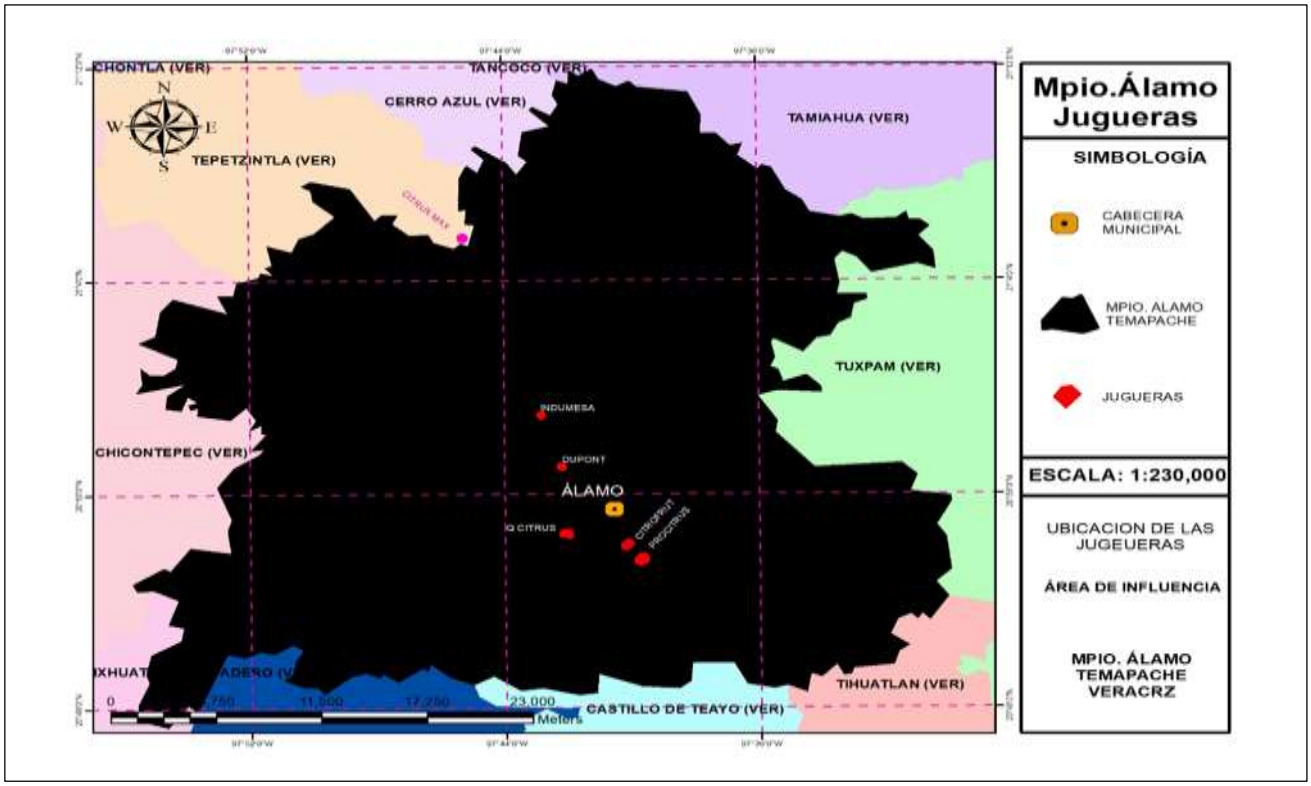


Figura 2. Industrias procesadoras de Naranja de Álamo Temapache Veracruz.

III. MATERIALES Y MÉTODOS.

4.1 Obtención de residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache

La muestra es un material sólido compuesto de cáscara de naranja a la que se le ha extraído el aceite esencial, está compuesta por albedo (parte blanca) y flavedo así como celdillas de jugo que han sido exprimidas (Macedo, 2018). La muestra es obtenida de las cinco empresas procesadoras de cítricos ubicadas en el Municipio de Álamo, Temapache, siguiendo el procedimiento de la Norma Mexicana 052 Protección al ambiente, contaminación de suelo, residuos sólidos municipales, preparación de muestras en el laboratorio para su análisis. (NMX-AA- 052-1985), como se muestra en la figura 3.

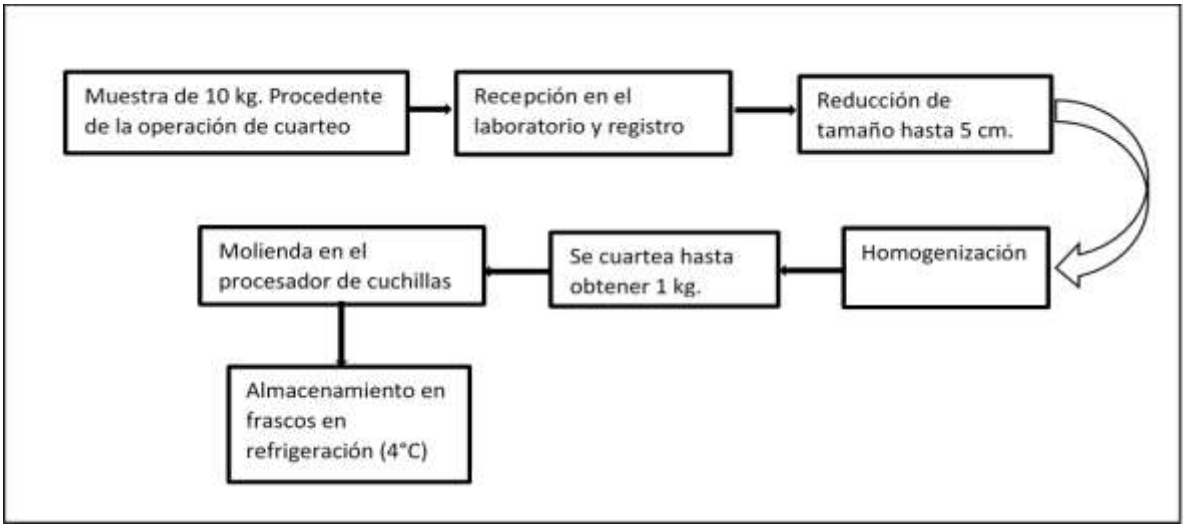


Figura 3. Procedimiento para obtención residuos sólidos de naranja.

4.2 Tratamiento de la muestra para la obtención de nanocelulosa

La muestra se trató de acuerdo con el procedimiento de Zaín *et al*. (2014). Combinando esté con la sonicación propuesta por Naz, *et al*. (2016), el primer paso es el secado a 50°C por 48 horas utilizando estufa de convección Memmert IN30, se redujo el tamaño en molino de cuchillas

a la velocidad máxima, hasta obtener un polvo que se pasó por tamiz número diez (10 hilos verticales y 10 hilos horizontales por pulgada cuadrada).

La extracción de la celulosa se realizó utilizando tratamiento alcalino, seguido de un proceso de blanqueado. Se toman 50 gramos de muestra seca y se colocan en un matraz con una solución alcalina de Hidróxido de sodio (grado analítico, marca Fermont) al 4% (peso/volumen), se calienta a temperatura de 100- 120°C por 2 horas, la muestra se filtra y se lava con agua destilada varias veces con el fin de remover la lignina y la hemicelulosa. La muestra obtenida después del lavado se somete al proceso de blanqueado, el cual consiste en llevar 60 gramos de muestra mezclada con 400 mililitros de solución de Clorito de Sodio ($NaClO_2$) (marca J.T. Baker) al 1.7% con una solución buffer de ácido acético (marca J.T Baker) y agua destilada a temperatura de 110-130°C por 4 horas. La mezcla se filtró y se lavó con agua destilada a temperatura ambiente, varias veces hasta obtener celulosa de color blanco. La celulosa obtenida se secó a 60°C por 24 horas.

La celulosa seca se sometió a hidrólisis ácida con ácido sulfúrico (H_2SO_4) marca J.T Baker al 65%, llevándola a temperatura de 45°C por 45 minutos. Posteriormente se lavó con agua destilada y se llevó a centrifugación a 10,000 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 minutos en una centrifuga HERMLE, Z326, con el fin de remover el ácido sulfúrico. Se filtró el centrifugado y se mezcló con agua destilada para someterlo a sonicación en baño Ultrasónico marca OVAN a 30 °C por 30 minutos. La muestra sonicada se filtró y se secó a 65°C por 24 horas, se llevo al mortero para obtener un polvo blanco y seco para la caracterización.

Las fibras de celulosa obtenidas fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido obteniendo tres micrografías con diferentes condiciones de magnificación y escala como se muestra en el cuadro 3. Para poder observar y medir el tamaño de las fibras.

Cuadro 3. Condiciones de magnificación y escala para las micrografías de nanocelulosa obtenida de la industria citrícola de Álamo Temapache.

Micrografía	**Magnificaciones**	**Escala**
1	2000X	20µm
2	5000X	10µm
3	6000X	10µm

La estructura de las fibras fue analizada mediante análisis de Infrarojo con Transformada de Fourier (FTIR) con un equipo modelo Spectrum One CPU 32. El espectro fue obtenido utilizando números de onda entre 500-4000 cm^{-1}.

IV. RESULTADOS.

Después de los tratamientos de hidrólisis alcalina, ácida, el blanqueado con hipoclorito de sodio y la sonicación se obtuvo fibra de celulosa de los residuos cítricos de naranja, figura 4. El producto obtenido como un polvo muy fino, blanco y seco con un rendimiento del 14.16%.

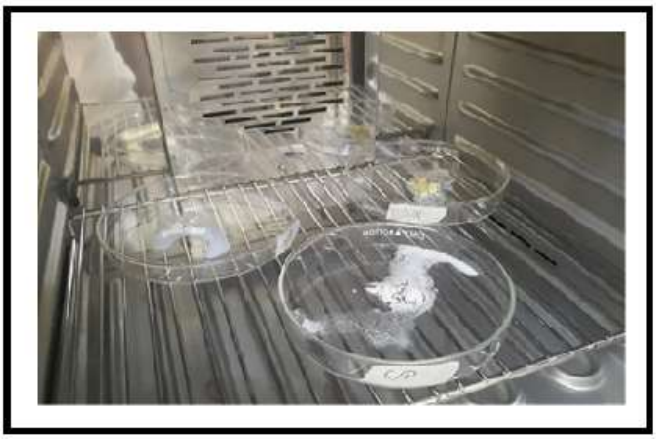


Figura 4. Celulosa obtenida de residuos de la industria citrícola.

Una vez obtenidas las micrografías mostradas en la figura 5. Con una escala de 20 micrómetros y con diferentes magnificaciones, se analizaron mediante la aplicación Image J. En estas micrografías se muestran cinco imágenes en las figuras 5, 6,7 8 y 9. De las fibras de celulosa obtenidas mediante el método químico mecánico. El diámetro de las fibras varía entre 2 y 4 micrómetros, se observan estructuras con diferentes dimensiones. Se distinguen fibras de tamaño micrométrico, a partir de las micrografías se realizó la medición del diámetro donde se obtuvieron datos para realizar el histograma mostrado en la figura 10.

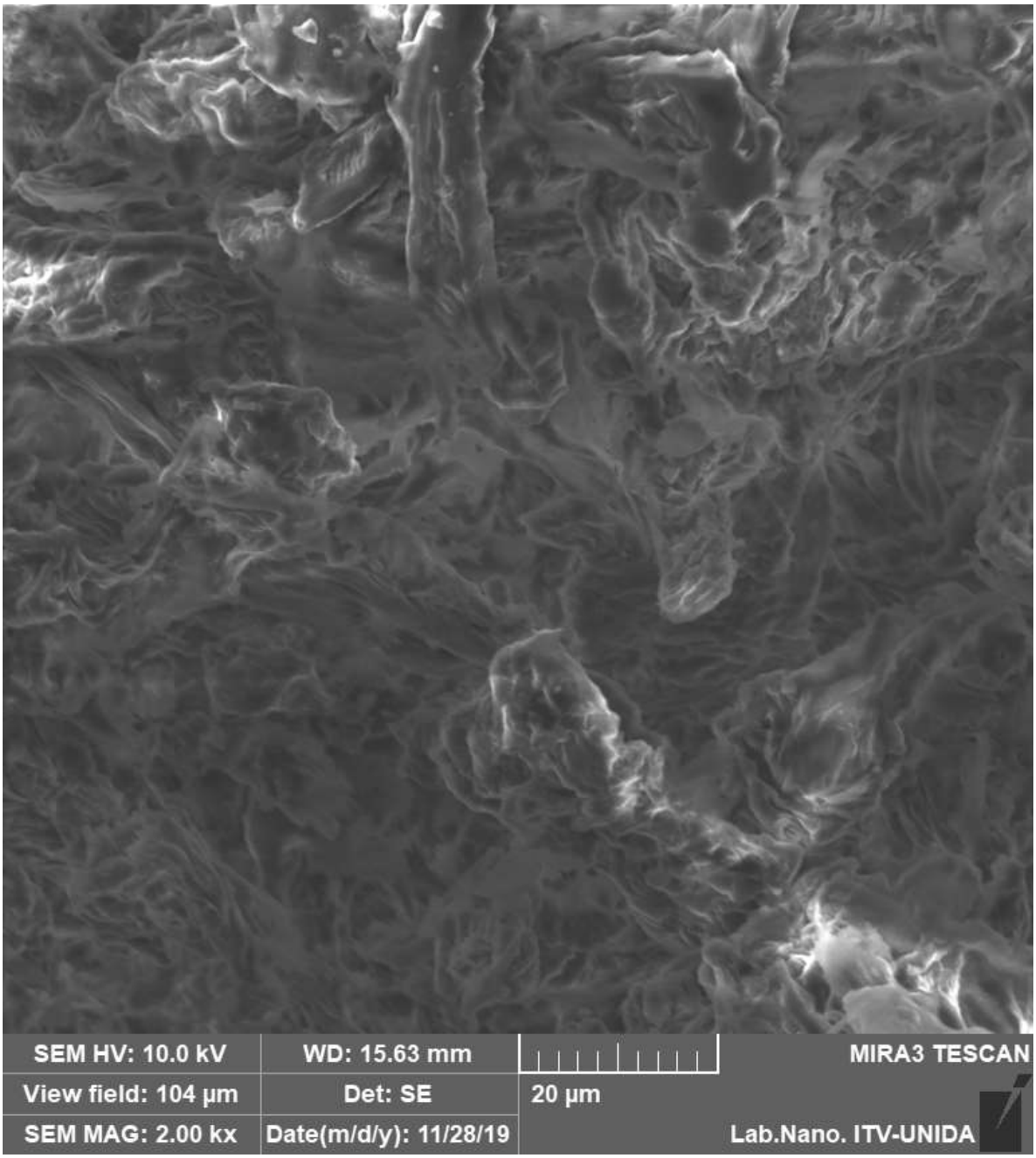


Figura 5. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2000x.

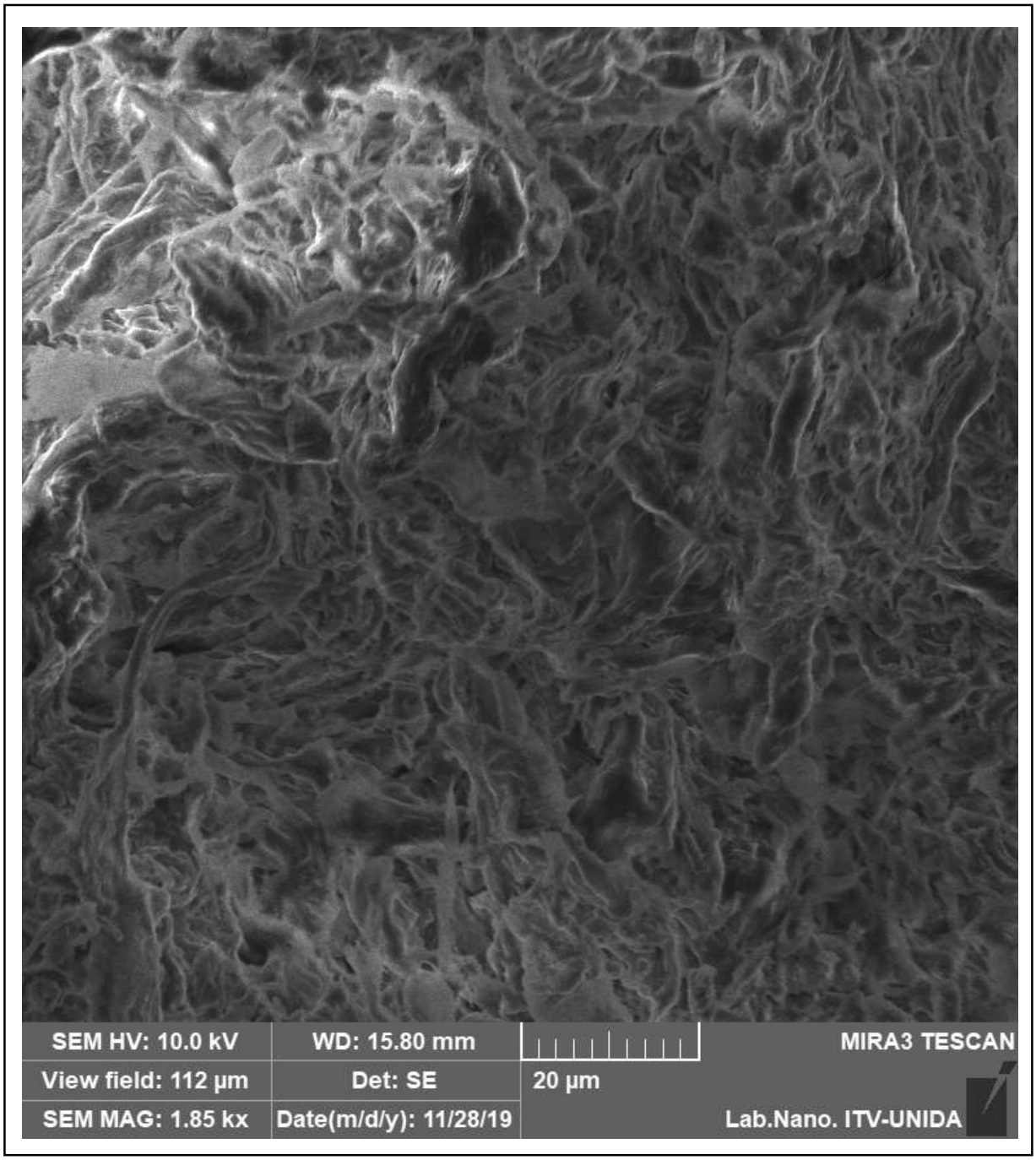


Figura 6. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm ,1850x.

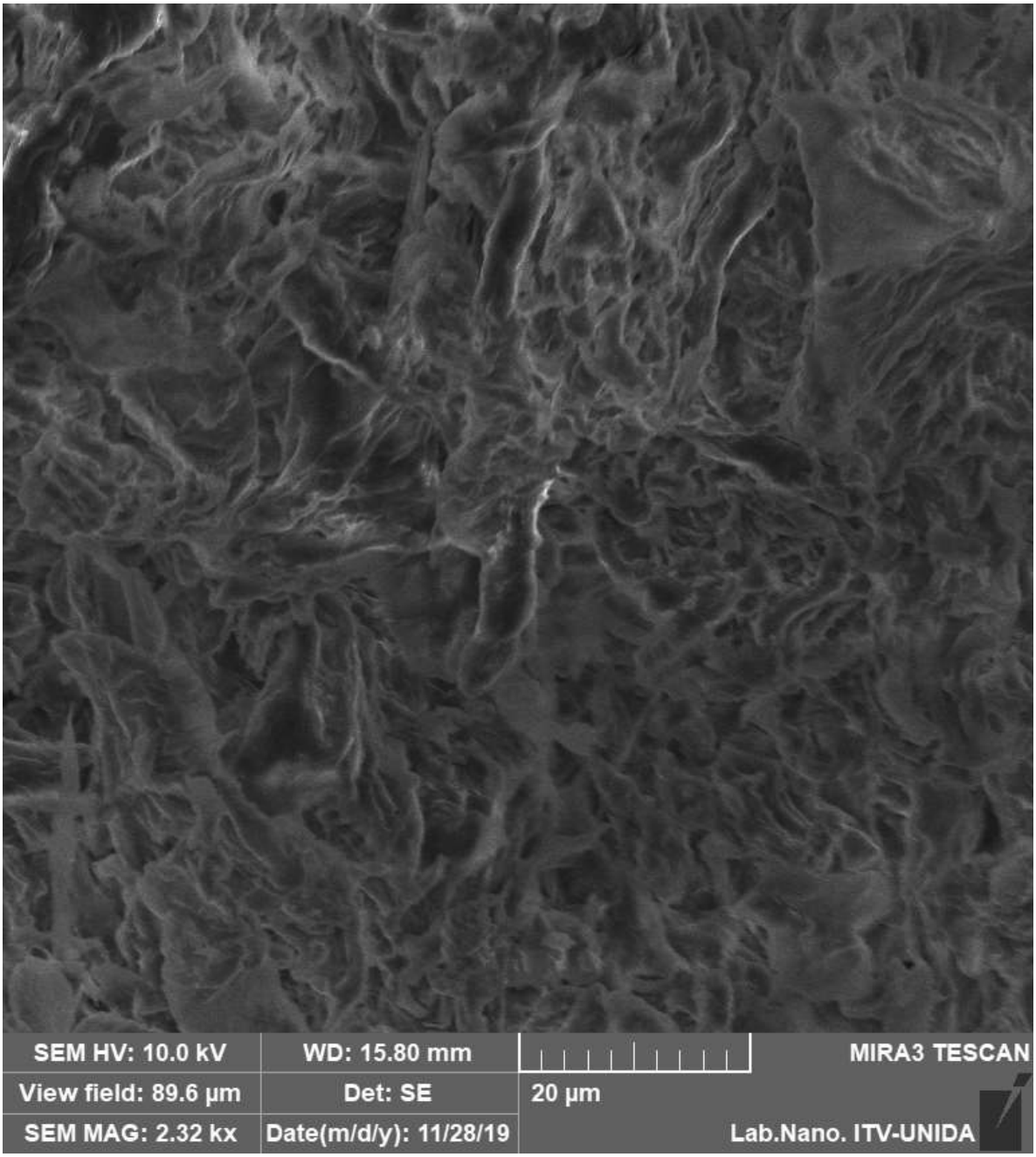


Figura 7.Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2320x.

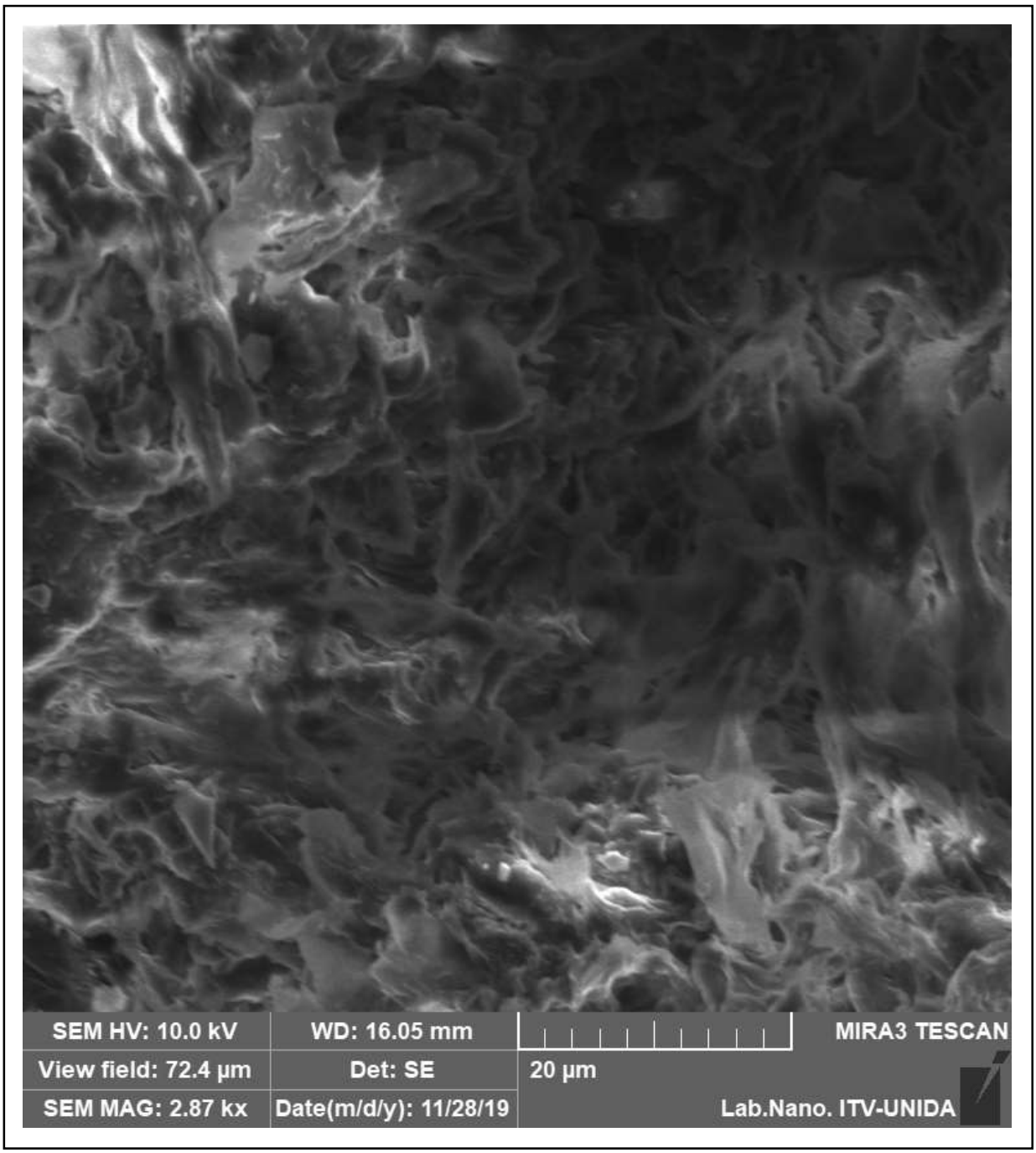


Figura 8. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2870x.

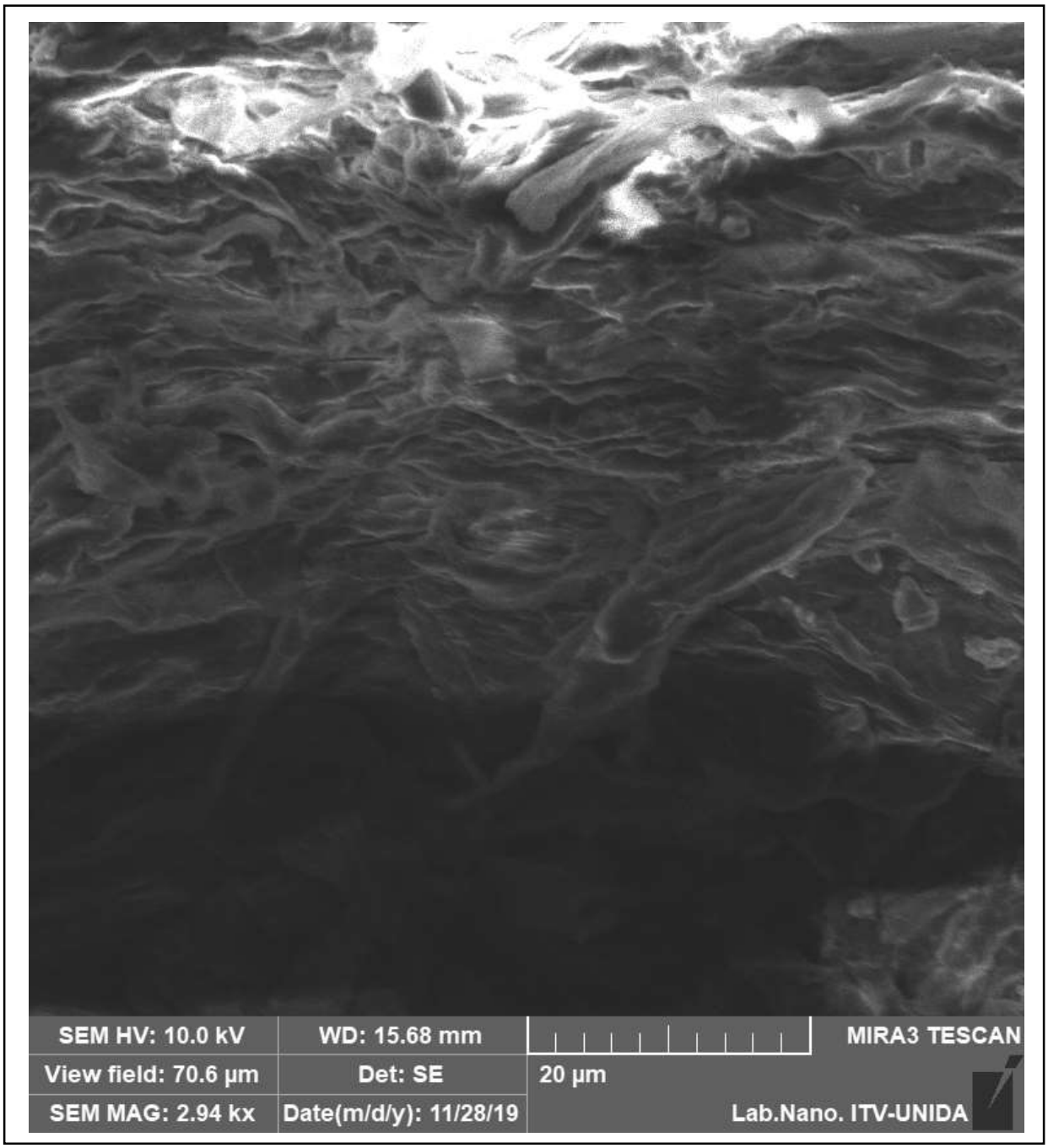


Figura 9. Fibras de celulosa de la industria citrícola 20µm, 2940x.

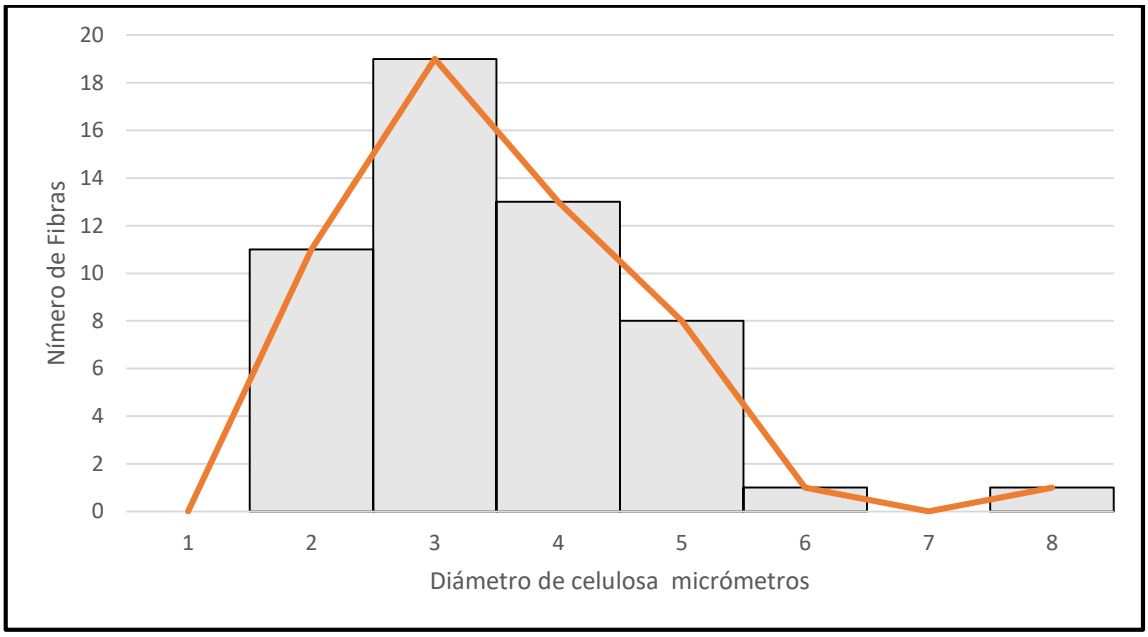


Figura 10. Diámetro de fibras con escala de 20µm.

El histograma muestra la distribución del tamaño de fibras, dónde se observa que hay una mayoría de fibras con tamaños entre 2 y 4 µm con un promedio de 3.02 con un total de 53 fibras contabilizadas.

Las micrografías obtenidas en las figuras 11, 12, 13,14 y 15 muestran las fibras obtenidas con una escala de 10 µm y con diferentes magnificaciones que permiten distinguir fibras de tamaño y forma variable con estructuras densamente empaquetadas, las fibras de tamaño variable están vinculadas entre si y se realizó la medición del diámetro para obtener la figura 16.

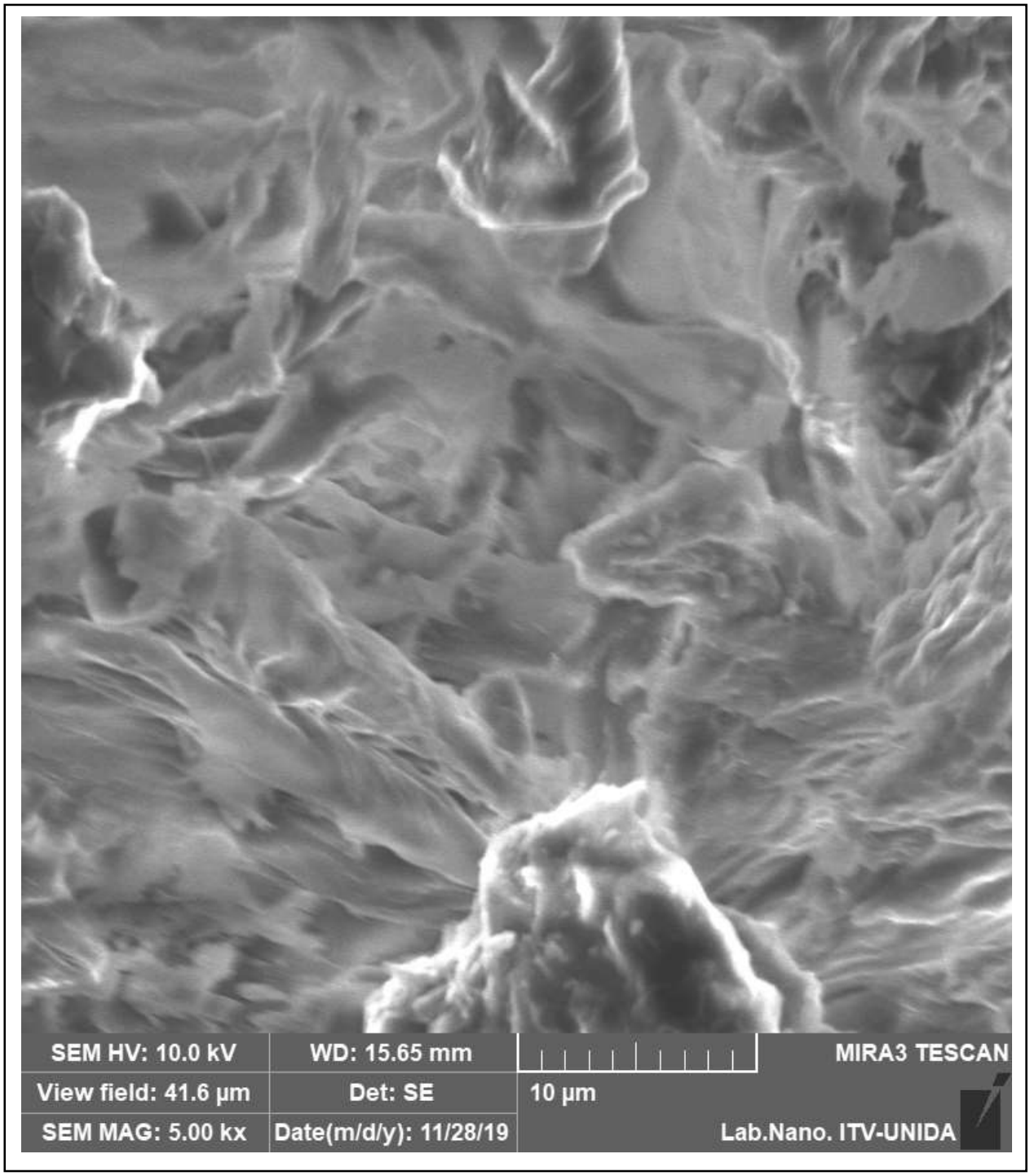


Figura 11. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5000x.

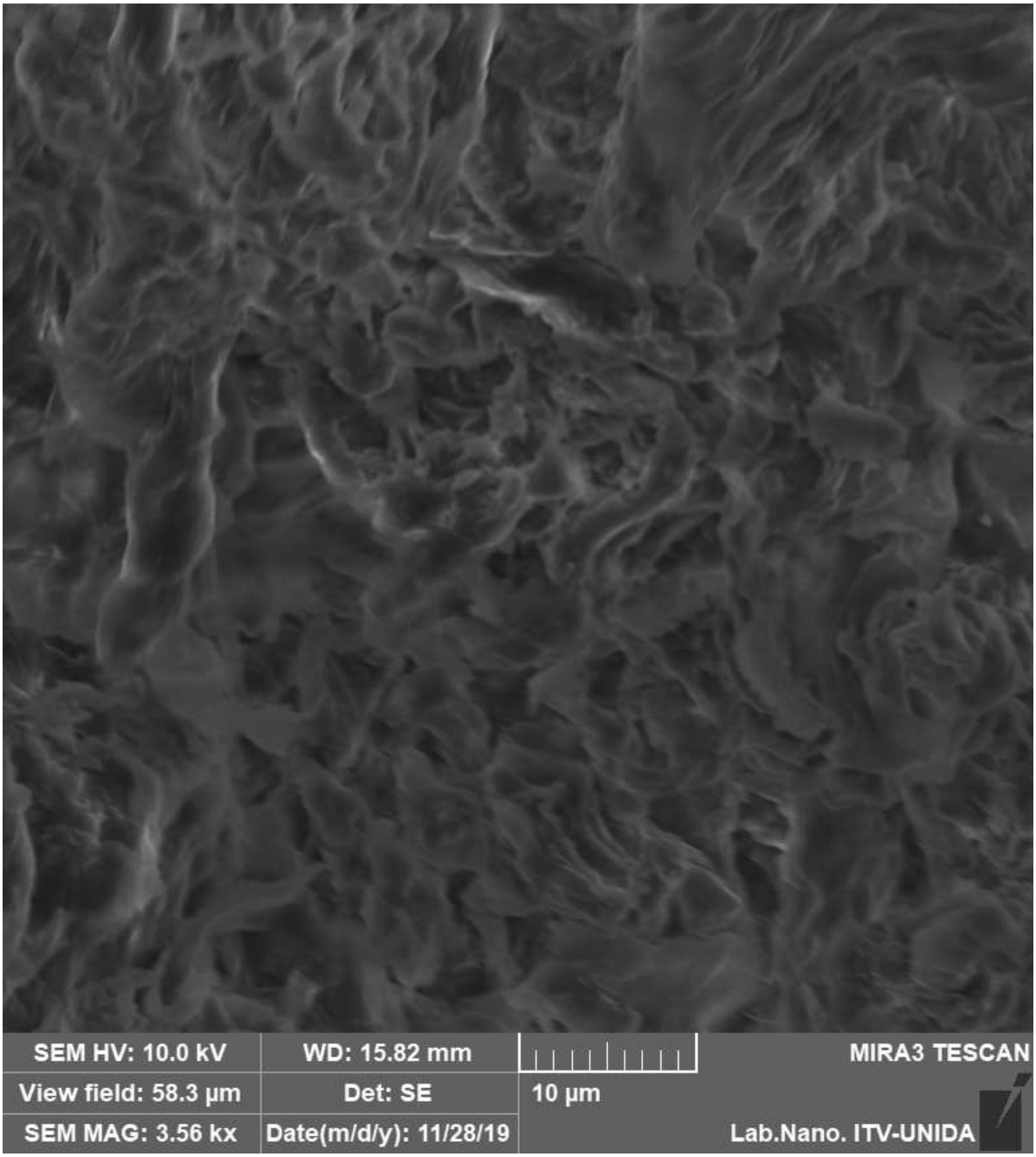


Figura 12. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µ, 3560x.

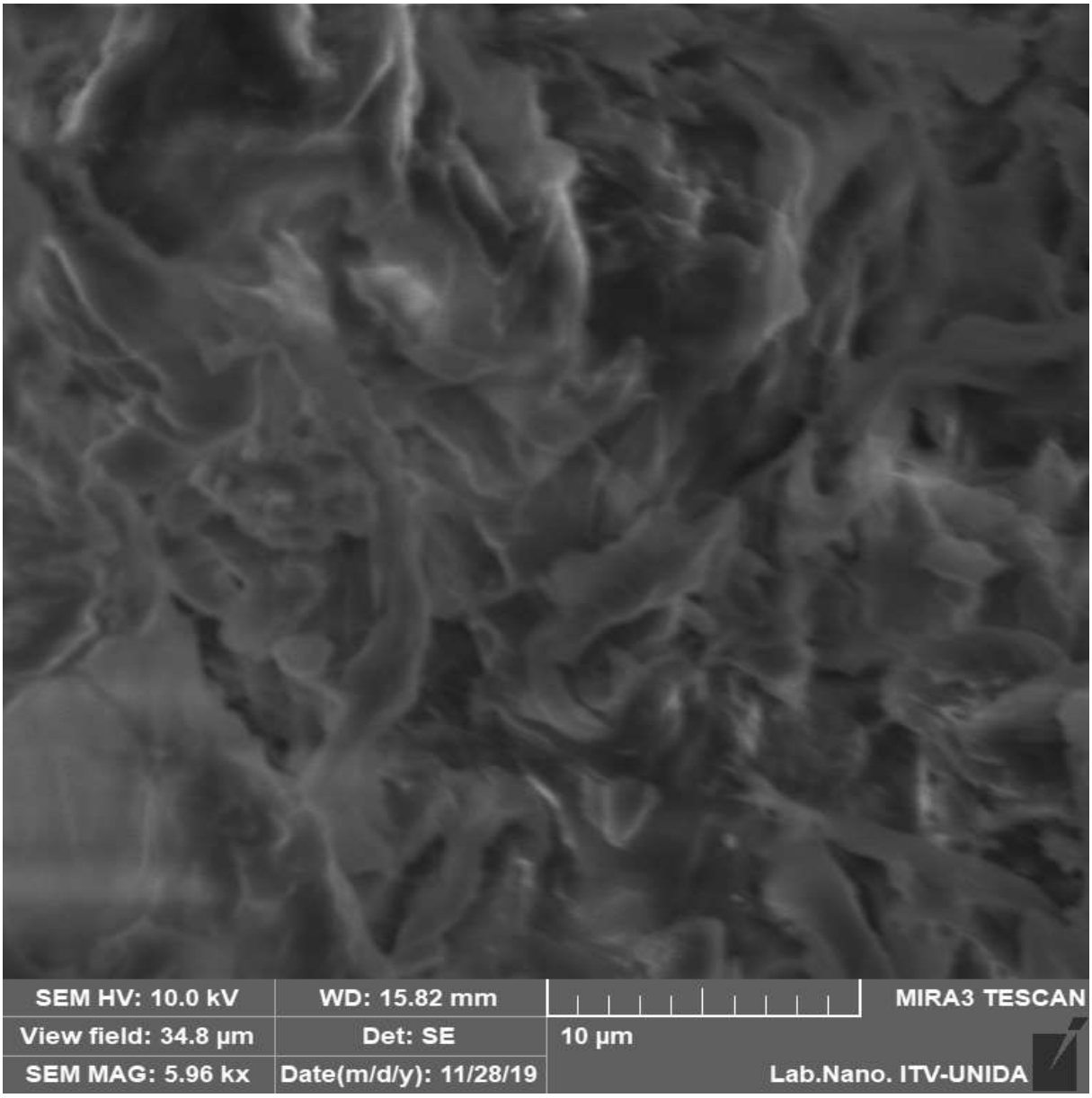


Figura 13. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5960x.

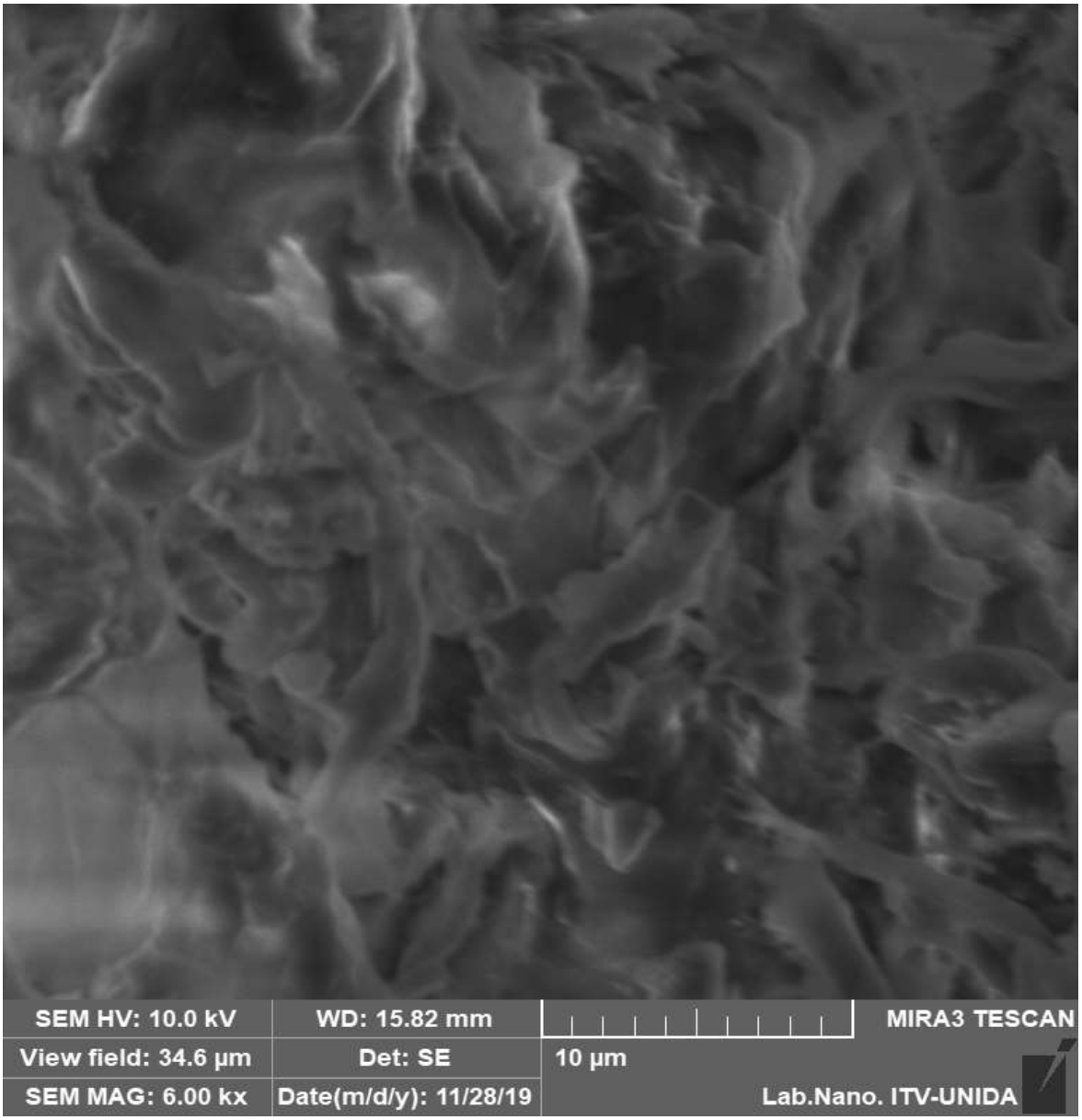


Figura 14. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 6000x.

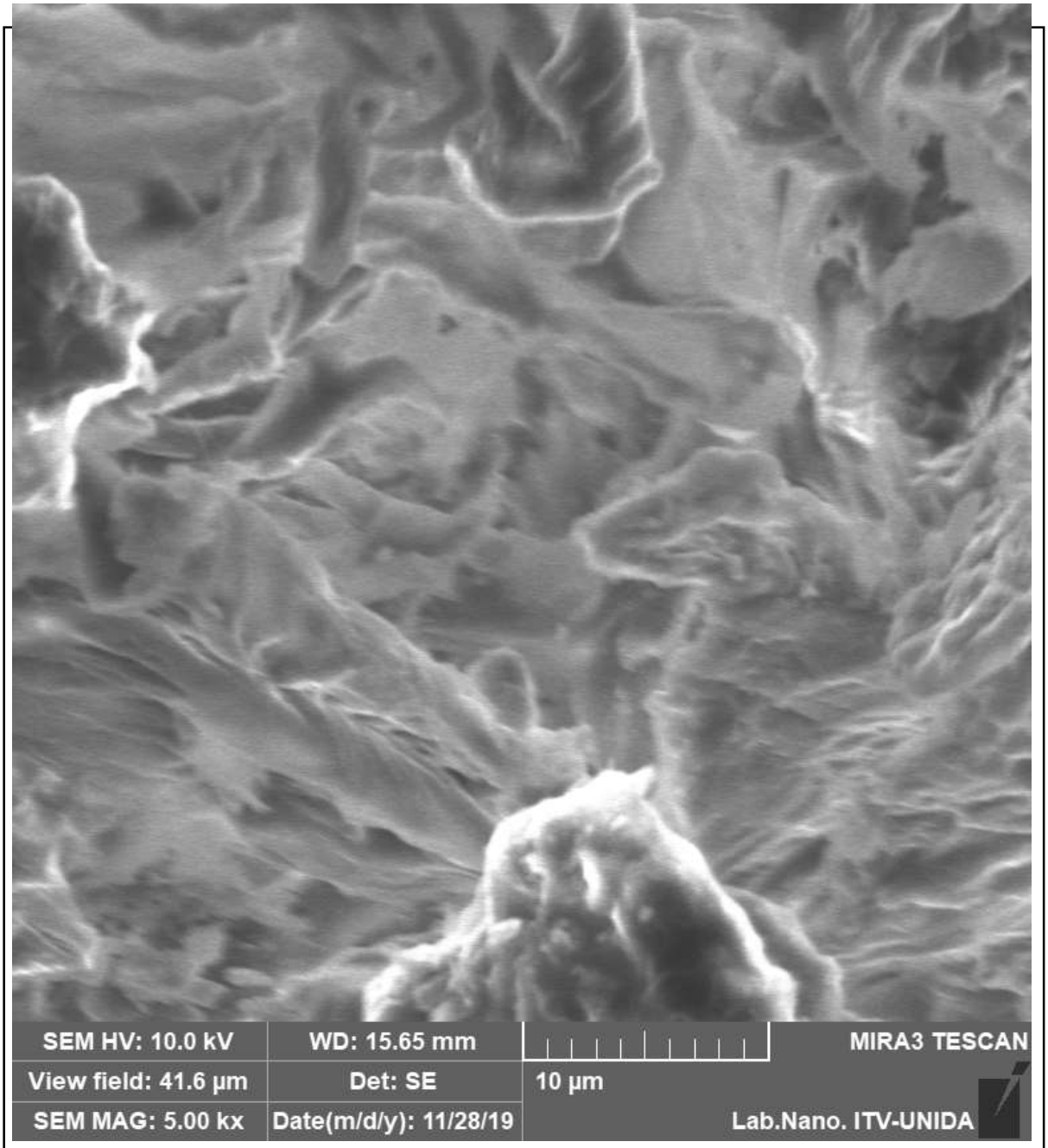


Figura 15. Fibras de celulosa de la industria citrícola 10µm, 5000x.

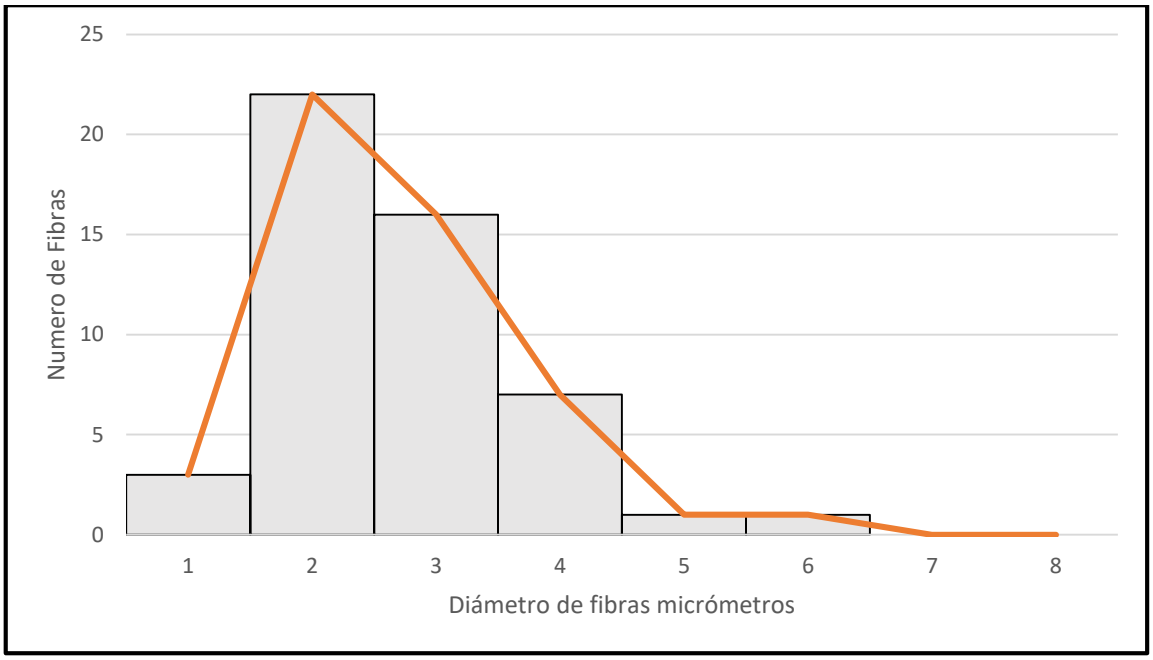


Figura 16. Análisis de diámetro de fibras con escala de 10µm.

La figura 16 muestra el histograma de diámetro de fibras dónde el tamaño de la mayoría está entre 2 y tres micrómetros siendo el promedio 2.17 de un total de 50 fibras.

La estructura química de las fibras de celulosa obtenida mediante FTIR se muestra en la figura 17, donde se observan las principales bandas encontradas para grupos funcionales de las fibras de celulosa en el espectro estudiado entre 400-4000 cm^{-1}.

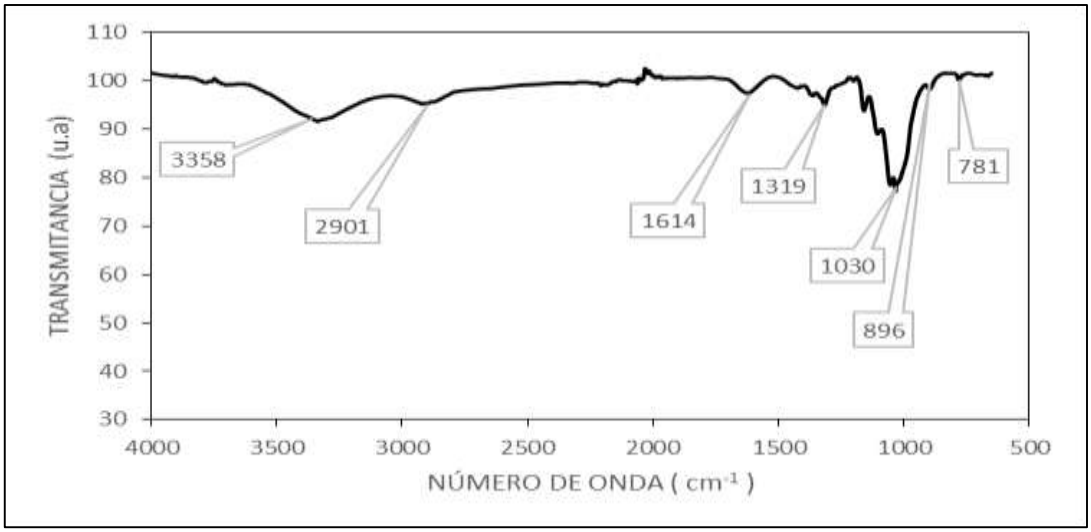


Figura 17. FTIR. Espectro de reflectancia para residuos de la industria citrícola.

VII. DISCUSIÓN.

La investigación tuvo como objetivo determinar si los residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache son una opción para la obtención de nanocelulosa, materia prima importante en la fabricación de envases. Los residuos de naranja son un material que se encuentra disponible en el municipio de Álamo Temapache , debido a que en este lugar actualmente se encuentran ubicadas cinco empresas procesadoras de cítricos mismas que reportó (Bada *et al.*, 2013), lo que asegura la disponibilidad del material, Méndez (2014), indica que la industria es la que destina mayor esfuerzo en la investigación, desarrollo y patentes relacionadas con la nanotecnología; por lo que se considera que si se realizan los estudios de factibilidad económica y resultan favorables para los residuos de naranja, podrían representar un material de interés para los industriales de esta zona.

El método de obtención de la celulosa aplicado en esta investigación fue conveniente porque se incluyeron tratamientos químicos de hidrólisis ácida y alcalina, que de acuerdo con Zaín *et al*. (2018) funcionan satisfactoriamente; además se combinaron con el método mecánico de sonicación propuesto por Naz *et al*. (2016) con el fin de romper las fibras de celulosa. La intención de obtener un material con tamaño nanométrico es con el fin de mejorar la compatibilidad de este material con los polímeros sintéticos así como mejorar sus propiedades térmicas, esto podría lograrse gracias a los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la nanocelulosa (Kargarzadeh *et al.*, 2018).

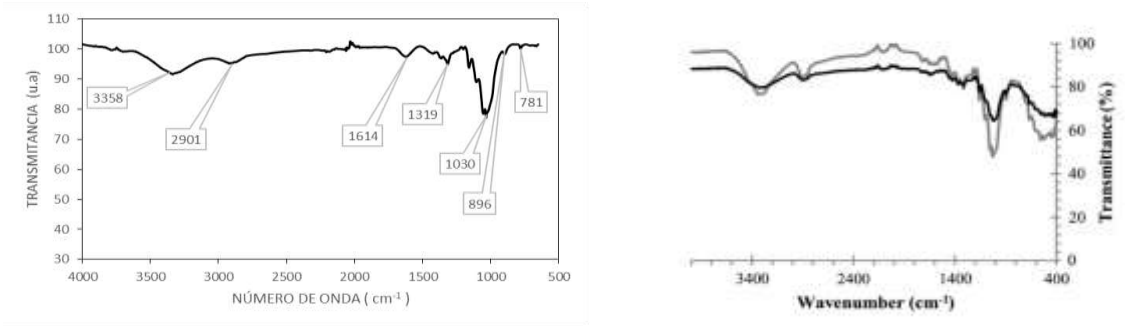
Las micrografías obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) muestran que las fibras obtenidas no son de longitud uniforme, lo que concuerda

con Hiasa *et al*. (2014) quien además reportó que la sonicación puede causar la desintegración de las fibras. Con los métodos aplicados se puede obtener material celulósico de tamaño micrométrico debido a que hay una mayoría de fibras entre 2 y 4 µm que concuerdan con los resultados obtenidos por Mariño *et al*. (2018), dónde se demostró que la sonicación provoca que las fibras se agrupen y se dificulte la medición debido a que estas fibras se cubren unas con otras y se consigan tamaños micrométricos. Además los tratamientos térmicos aplicados en la hidrólisis ácida y alcalina así como en la sonicación no fueron superiores a los 120°C por lo cual se puede decir que las fibras de celulosa se mantienen estables de acuerdo con Matharu (2018), quien estudió fibras de cítricos donde analizó el efecto de la temperatura y encontró que fibras de nanocelulosa predominan a temperaturas superiores a los 180°C.

Para poder asegurar que las fibras obtenidas a partir de residuos de naranja sean aptas para mezclarse con un polímero sintético es necesario determinar características relacionadas con la estructura física y la morfología (Brown *et al.*, 2017) por lo que se sugiere realizar investigaciones posteriores relacionadas con la caracterización de las fibras de residuos de la Industria Citrícola.

(Mariño *et al.*, 2018) reportó el espectro de FTIR obtenido para bagazo natural y bagazo industrial de naranja donde las bandas mas importantes se encuentran en 3330 cm^{-1} para grupos hidroxilo, en este caso el espectro obtenido concuerda para esta banda y se obtuvo en 3358 cm^{-1}, los enlaces de C-H y C-H-C de los anillos de piranosa se reportaron en 2870-2920 cm^{-1} y 1160-130 cm^{-1} respectivamente, mientras que en este caso se obtuvieron en 2901 y 1614 cm^{-1}, las bandas

características para los enlaces β-glicosidicos fueron observados por Mariño en 900cm^{-1} y en el caso de los residuos de los residuos citrícolas de Álamo Temapache en 1030 cm^{-1} en la figura 18 podemos observar la comparación de las bandas obtenidas por (Mariño *et al.*, 2018) y las obtenidas en esta investigación.



a b

Figura 18. Comparación de FTIR fibras de Álamo Temapache (a) y celulosa obtenida por Mariño (b).

Las fibras de celulosa pueden modificar la superficie anfóbica de algunos materiales (Phanthong *et al.*, 2018), entonces las fibras obtenidas en esta investigación podría tener diversas aplicaciones por ejemplo en antibacteriales, repelentes a la humedad, anti reflejantes, anticorrosivos, etc.

VIII. CONCLUSIONES Y APLICACIÓN PRÁCTICA.

De acuerdo con lo realizado en el presente estudio, se determinó que se pueden obtener fibras de celulosa a partir de los residuos de la industria citrícola de Álamo Temapache, materia prima importante en la fabricación de envases.

El método utilizado para la obtención de este material es una combinación químico-mecánica que facilita la liberación de las fibras de celulosa a escala micrométrica.

De acuerdo a la morfología estudiada mediante la Microscopía Electrónica de Barrido el tamaño y la forma de las fibras corresponde a fibras de tamaño micrométrico agrupadas unas sobre otras.

En el espectro obtenido por FTIR las bandas mas importantes demuestran la presencia de grupos funcionales que principalmente corresponden a grupos hidroxilo y bandas características de enlaces β-glicosídicos comunes para celulosa, remanentes de otros componentes como fracciones insolubles de lignina pueden estar presentes en las bandas de baja intensidad.

Las fibras de celulosa obtenidas pueden combinarse con polímeros sintéticos para obtener mejoras en la biodegradabilidad por lo que sus aplicaciones pueden ser diversas.

Con la obtención de las fibras de celulosa y sus aplicaciones, la industria citrícola de Álamo Temapache Veracruz puede obtener un nuevo producto que servirá como materia prima en otras industrias y con esto dar un valor agregado a un subproducto.

Para obtener el material en tamaños nanométricos será necesario probar el tratamiento químico mecánico a diferentes condiciones de proceso y concentraciones de los reactivos para observar las variaciones.

La aplicación práctica que se propone para las fibras obtenidas de los residuos de la industria citrícola es una mezcla entre 30 y 70 % con un polímero sintético en este caso polietileno granular para la fabricación de envases, empaques y utensilios. Para realizar la mezcla se pueden proponer diferentes formas de aplicación como la extrusión, texturizado y pigmentación con lo cual se puede determinar el comportamiento del biopolímero al ser aplicado para ese uso específico.

Una vez obtenida la mezcla tendrán que probarse diferentes características pero sobretodo determinar si cumple con la función para la cual fue diseñado, por ejemplo si se tratara de un envase para alimentos determinar si cumple con las propiedades necesarias para la conservación y la interacción empaque-alimento.

BIBLIOGRAFÍA

De Almeida, A, JA Ruiz, NI López, y MJ Pettinari. 2004. Bioplásticos: una alternativa ecológica. *Química Viva* 3: 122-133.

De Almeida, A, JA Ruiz, NI López, y MJ Pettinari. Bioplásticos: una alternativa ecológica. *Quimica viva*.

Bada, CLM, HZ Ramírez, y VMA López. 2013. Competitividad de las Pequeñas y Medianas Empresas (PYMES) Agroindustriales en cítricos de Álamo, Veracruz. *Investigación Administrativa* 42-1: 1-16.

De Barros, H, CGC Nasi, MW Faria, y L Tasic. 2018. Bio-based synthesis of silver nanoparticles from orange waste: Effects of distinct biomolecule coatings on size, morphology, and antimicrobial activity. *Nanotechnology, Science and Applications* 11: 1-14.

Berlanga, MI. 2013. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Universidad Autónoma de Madrid.

Blanquinta L., Andrés S., Cerruti P., Lorenzo G., CA. 2019. Efecto de las condiciones de procesamientosobre las propiedades mecánicas y estructurales de nanocelulosa bacteriana liofilizada. 666-671.

Bolio, LGI, AV Valdez, y A Andreeva. 2011. Whiskers de Celulosa a partir de residuos agroindustriales de Banano: Obtención y Caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10: 291-299.

Bravo, HD y PY Martínez. 2016. Eficiencia energética, competitividad empresarial y economía verde. *Revista Publicando* 3: 447-466.

Brown, GA, AJA Leal, DA Álvarez, IR Pedroza, EA Gómez, MM Salermo, MM Reyna, PA Rodríguez, y HJA Pérez. 2017. Efecto de materiales nanoestructurados en composites plásticos reforzados con fibras de bagazo y polietileno reciclado. *ICIDCA.sobre los derivados de Caña de azucar* 51: 21-27.

Carreño, PLD, MLA Caicedo, y RCA Martínez. 2012. Técnicas de fermentación y aplicaciones de la celulosa bacteriana: una revisión. *Ingeniería y Ciencia.* 8: 307-335.

Castro, CF y F Delgado. 2016. La nanocelulosa : propiedades y aplicaciones.

Chalco, SWR. 2004. Nanotecnología en la Industria Alimentaria. Universidad Politecnica De Madrid.

Chavez, SM y ME Domine. 2013. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de Despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 4: 15-46.

Clavijo, J. 2013. Caracterización de materiales a través de medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). *Elementos* 3: 136-146.

Cury, RK, MY Aguas, MA Martinez, V. Olivero, y CL Chams. 2017. Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *Revista Colombiana de Ciencia Animal - RECIA* 9: 122.

Dwaight, T, P Lakshmanan, y D Songstad. 2011. Biofuels: Global Impact on

Renewable Energy, Production Agriculture.

Golmohammadi, H, E Morales-Narváez, T Naghdi, y A Merkoçi. 2017. Nanocellulose in Sensing and Biosensing. *Chemistry of Materials* 29: 5426-5446. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01170.

Guarnizo, A, PN Martínez, y HA Sánchez. 2009. Pretratamientos de la celulosa y biomasa para la sacarificación. *Scientia et Technica* 15: 284-289.

Gutierrez, VL. 2017. Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe.

Harini, K, K Ramya, y M Sukumar. 2018. Extraction of nano cellulose fibers from the banana peel and bract for production of acetyl and lauroyl cellulose. *Carbohydrate Polymers* 201: 329-339. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.08.081.

Herrera Terán, MP. 2018. Obtención de nanocelulosa a partir de celulosa de puntas de abacá.

Hiasa, S, S Iwamoto, T Endo, y Y Edashige. 2014. Isolation of cellulose nanofibrils from mandarin (Citrus unshiu) peel waste. *Industrial Crops and Products* 62: 280-285. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.08.007.

Jiménez, JP y V Tromben. 2007. Política fiscal y bonanza: Impacto del aumento de los precios de los productos no renovables en América Latina y el Caribe. *Revista de la CEPAL* 61-86.

Kang, KW, JM Echarri, y CL Llorente. 2013. Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del limf – facultad de ingeniería – unlp. *Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia* 35: 660-665.

Kargarzadeh, H, J Huang, N Lin, I Ahmad, M Mariano, A Dufresne, S Thomas, y A Gałęski. 2018. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 87: 197-227. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008.

Kian, LK, M Jawaid, H Ariffin, y OY Alothman. 2017. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *International Journal of Biological Macromolecules* 103: 931-940. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.135.

Koppar, A y P Pullammanappallil. 2013. Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. *Energy* 60: 62-68.

Lani, NS, N Ngadi, A Johari, y M Jusoh. 2014. Isolation, characterization, and application of nanocellulose from oil palm empty fruit bunch fiber as nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* 2014: 1-9.

Lee, H V., SBA Hamid, y SK Zain. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *Scientific World Journal* 2014: 1-20.

Londoño, LJ. 2012. Aprovechamiento de los Subproductos Citrícolas. *En Limoneno Fabricacion*. pp. 343-367.

Macedo, ME. 2018. Microfibrillated cellulose and high-value chemicals from orange peel residues. University of York.

Marina, PA. 2014. Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de

degradación. Universidad politécnica de Valencia España. DOI: 10.1174/021435502753511268.

Mariño, M, LL Da Silva, N Durán, y L Tasic. 2015. Enhanced materials from nature: Nanocellulose from citrus waste. *Molecules* 20: 5908-5923.

Mariño, MA, CA Rezende, y L Tasic. 2018. A multistep mild process for preparation of nanocellulose from orange bagasse. *Cellulose* 25: 5739-5750.

Matharu, AS, EM Melo, J Remón, S Wang, A Abdulina, y E Kontturi. 2018. Processing of Citrus Nanostructured Cellulose: A Rigorous Design-of-Experiment Study of the Hydrothermal Microwave-Assisted Selective Scissoring Process. *ChemSusChem* 11: 1344-1353.

Mejías, BN, GE Orozco, y HN Galaán. 2016. Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales* 2: 27-41.

Méndez, NKC. 2014. Tendencias investigativas de la nanotecnología en empaques y envases para alimentos. *Revista Lasallista de Investigación* 11: 18-28.

Meng, F, G Wang, X Du, Z Wang, S Xu, y Y Zhang. 2019. Extraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. *Composites Part B: Engineering* 160: 341-347. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.08.048.

Mikán, JF y DE Castellanos. 2004. Screening para el aislamiento y caracterización de microorganismos y enzimas potencialmente útiles para la degradación de celulosas y hemicelulosas. *Revista Colombiana De Biotecnología* VI: 58-71.

Mishra, RK, A Sabu, y SK Tiwari. 2018. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect. *Journal of Saudi Chemical Society* 22: 949-978.

Mondal, S. 2017. Preparation, propieties and application of nanocellulosic nanomaterials. *Carbohydrate Polymers* 163: 301-316.

Naz, S, N Ahmad, J Akhtar, NM Ahmad, A Ali, y M Zia. 2016. Management of citrus waste by switching in the production of nanocellulose. *IET Nanobiotechnology* 10: 395-399.

Pech, CSC. 2018. Obtención y Modificación de nanocristales de celulosa de residuos de agavetequilera weber para la producción de nanorefuerzos para poli (ácido láctico). Centro de Investigación científica de Yucatán.

Phanthong, P, P Reubroycharoen, X Hao, G Xu, A Abudula, y G Guan. 2018. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion* 1: 32-43. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.05.004.

Pineda, A. 2017. Obtención de celulosa micro cristalina a partir de la fibra de estopa de coco. Universidad de Guayaquil.

Pulido, E, B Morales, M Zamudio, y F Lugo. 2016. Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (Typha domingensis). *Energía Química y Física.* 3: 31-38.

Ramos, PM y JM Gil. 2017. Biorrefinerías basadas en explotaciones agropecuarias y forestales.

Reddy, KO, CU Maheswari, MS Dhlamini, BM Mothudi, VP Kommula, J Zhang, J Zhang, y AV Rajulu. 2018. Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african napier grass. *Carbohydrate Polymers* 188: 85-91. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.110.

Restrepo, S, G Arroyave, y D Vásquez. 2016. Uso de fibras vegetales en materiales compuestos de matriz polimérica : una revisión con miras a su aplicación en el diseño de nuevos productos. *Informador Técnico, Colombia.* 80: 77-86.

Rodríguez, CE y VL Fernández. 2016. Caracterizacion de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento. *Centro Azúcar* 43: 27-35.

Rumayor, GV, IE García, GO Ruiz, y CL Gago. 2005. Aplicaciones de Biosensores en la Industria Agroalimentaria.

Salgado, GS. 2017. Métodos para extraer Celulosa de la paja de azúcar de caña (Saccharum spp). *Agroproductividad* 10: 54-59.

Sánchez, GO. 2019. Desarrollo , caracterización y estudio de de nanofases y nanofluidos. Universidad Politécnica de Cartagena.

Sánchez, RAM, MAI Gutiérrez, HJA Muñoz, y BCA Rivera. 2010. Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Tumbaga* 5: 61-91.

Secretaría de Finanzas y Planeación., V. 2018. Álamo Temapache, Cuadernillos Municipales, Sistema de Información Municipal. Alamo temapache Veracruz.

Serrat, DM, MC Ussemane, PMI Camacho, HAA Méndez, y RC Bermúdez. 2016.

Valorización de residuos Industriales ricos en pectinas, por fermentación. *Tecnología Química* 36: 1-13.

Shi, S, M Zhang, C Ling, W Hou, y Z Yan. 2018. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method. *Waste Management* 82: 139-146. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.10.023.

Sistema de Información Agropecuaria y Pesquera. 2019. Anuario estadístico producción agrícola. Entidad Federativa y por municipio.

Vázquez, MA, VRM Espinosa, VM Beltrán, y PM Velasco. 2015. Bioplásticos y plásticos degradables.

Villada, HS, H Acosta, y R Velasco. 2007. Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables. *Temas Agrarios* 12: 5.

Villegas, DI. 2017. Nanocelulosa, el material que revolucionará la ciencia y la tecnología. *Agencia Informativa Conacyt* 1-4.

Yepes, SM, NLJ Montoya, y SF Orozco. 2008. Valorización de Residuos agroindustriales-frutas- en Medellín y el sur del Valle de Aburrá,Colombia. *Revista de la Facultad Nacional de Agronomía de Medellín.* 61: 4422-4431.

Zain, MNF. 2014. Preparation and Characterization of Cellulose and Nanocellulose From Pomelo (Citrus grandis) Albedo. *Journal of Nutrition & Food Sciences* 05: 10-13.