



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA UNIDAD ALTAMIRA



Estudio de compuestos híbridos: nanofibras y películas de celulosa nanocristalina reforzadas con grafeno (oxidado o reducido) por electrohilado

TESIS

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

P R E S E N T A

Patricia Salazar Bravo

DIRECTORES DE TESIS

DRA. AIDÉ M. TORRES HUERTA

DR. MIGUEL A. DOMÍNGUEZ CRESPO

ALTAMIRA, TAMAULIPAS.

Julio de 2023

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado en este lugar de prestigio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado durante 4 años.

A mis asesores de tesis: Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y el Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo, por compartir sus conocimientos conmigo, la paciencia, apoyo y asesorías.

A mis sinodales, el Dr. Eugenio Rodríguez González y Dr. Rogelio Ortega Izaguirre por su apoyo y enseñanzas en el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Héctor Dorantes y al Centro de Nanociencias, Micro y Nanotecnologías del IPN por el apoyo otorgado para la caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido.

A la Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja y al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por su apoyo para la caracterización de ángulo de contacto.

INDICE

Resumen	ix
Abstract	xi
Introducción.....	13
1. Estado del Arte.....	15
Capítulo 2. Fundamento teórico.....	22
2.1 Contaminación del agua por metales pesados.....	23
2.1.1. Tratamiento de agua (procesos y clasificación de separación por membranas).....	23
2.2. Nanofiltración.....	24
2.3. Polietersulfona.....	26
2.5. Celulosa como materia prima para la producción de membrana.....	27
2.5.1. Nanocristales de celulosa	28
2.5.2. Fuentes de nanocristales de celulosa.....	30
2.5.3. La hoja de la planta de piña como residuo agroindustrial	30
2.6. Óxido de grafeno	31
2.6.1. Óxido de grafeno reducido.....	32
2.7. Mecanismo de transporte de las membranas o mecanismo de filtración..	32
2.8. Métodos de preparación de membranas.....	34
2.8.7. Electrohilado	37
2.8.2. Parámetros del electrohilado	40
Capítulo 3. Metodología.....	42
3.1 Obtención de celulosa	43
3.2. Eliminación de lignina o deslignificación.....	44
3.3. Aislamiento de celulosa nanocristalina.....	45
3.4. Síntesis del óxido de grafeno (GO).....	46
3.5. Síntesis de rGOt	47

3.6. Síntesis de nanofibras de PES: CNC-GO y PES:CNC-rGOt por electrohilado	47
3.7. Parámetros de electrohilado	48
3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	49
3.8.1. Difracción de rayos- X (caracterización estructural)	49
3.8.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB- AR)	50
3.8.3. Análisis termogravimétrico (ATG)	51
3.8.4. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	52
3.8.5. Propiedades mecánicas (Nanoindentación)	53
3.8.6. Medición de ángulo de contacto	55
3.8.7. Potencial Zeta	55
Capítulo 4. Resultados y discusión	57
4.1 Caracterización de las estructuras grafénicas	58
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	58
4.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.2 Caracterización de la celulosa	61
4.2.1. Difracción de rayos X de las fibras después de la deslignificación y tratamiento alcalino.	61
4.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la celulosa después de tratamiento alcalino.	66
4.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la CNC.....	68
4.3.2. Análisis termogravimétrico de la CNC	69
4.3.3. Análisis morfológico de la CNC	71
4.4. Caracterización de membranas electrohiladas	73
4.4.1. Difracción de rayos X del Polietersulfona	73
4.4.2. Estabilidad térmica de las membranas electrohiladas.....	74
4.4.3. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las membranas electrohiladas híbridas	78

4.4.4. Análisis morfológico de las fibras electrohiladas de PES por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	80
4.4.5. Nanoindentación (propiedades mecánicas).....	89
4.4.6. Resistencia al ensuciamiento de la membrana	91
4.4.7. Potencial Zeta de las membranas híbridas electrohiladas	94
4.4.8. Espesor de películas	96
4.4.9. Diámetro de los poros entre las fibras de las membranas híbridas	97
REFERENCIAS	125

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de membranas de separación para el tratamiento de agua.	24
Figura 2. Membranas de película compuesta.	25
Figura 3. Esquema de fibras de celulosa.	29
Figura 4. Grafeno, Óxido de grafeno y Óxido de grafeno reducido.	32
Figura 5. Mecanismos de Nanofiltración a) Efecto estérico y b) Mecanismo Donnan.	34
Figura 6. Método de Inversión de fase.	35
Figura 7. Precipitación térmica de la fase de vapor.	36
Figura 8. Proceso de separación de fases inducida por evaporación.	37
Figura 9. Proceso de polimerización interfacial.	37
Figura 10. Representación de un equipo de electrohilado.	38
Figura 11. Proceso de extracción Soxhlet.	43
Figura 12. Proceso de deslignificación y tratamiento alcalino.	44
Figura 13. Aislamiento de celulosa nanocristalina.	45
Figura 14. Representación gráfica del metodo Hummer´s para la obtención del GO.	46
Figura 15. Reducción del GO por tratamiento térmico.	47
Figura 16. Difractómetro Bruker D8 Advance (CICATA Unidad Altamira-IPN).	49
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (CNMN-IPN).	50
Figura 18. Componentes de microscopía electrónica de barrido (MEB){Singh, 2016 #21 }.....	51
Figura 19. Analizador térmico Setaram Labsys-Evo, (CICATA Unidad Altamira-IPN). ...	52
Figura 20. Equipo ATR-FTIR, Perkin Elmer, modelo Spectrum one (CICATA, Unidad Altamira-IPN).	53
Figura 21. Nanoindentador Anton Paar, NHT3, (CICATA- IPN Unidad Altamira).	54
Figura 22. Tensiómetro óptico One Attension (ITCM).	55
Figura 23. Litesizer 500 (potencial zeta).	56
Figura 8. Difractograma de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a 500°C (rGOt).	41
Figura 9. Espectro FT-IR ATR de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a 500°C.	42
Figura 10. Difractograma de la celulosa después de a) tratamiento alcalino (NaOH 2%) y deslignificación (NaClO ₂ 2%), b) hidrólisis ácida.	44
Figura 11. Deconvolución usando el metodo gaussiano para identificar las fases de la celulosa y determinar el indice de cristalinidad de a) piña_NaClO ₂ , b) Tratamiento alcalino, c) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 30 min, d) CNC aislada con una relación 1:100 a	

durante 30 min, e) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 60 min.....	46
Figura 12. Espectro FTIR de la celulosa después del tratamiento alcalino (NaOH 2%) y deslignificación (NaClO ₂ 2%).....	48
Fig. 13. Espectro FTIR de la CNC a diferentes condiciones de hidrólisis.....	49
Figura 14. Termogramas de TGA de CNC a) CNC50_30, b) CNC50_60 y CNC100_30.....	51
Figura 15. Micrografías y análisis de distribución de tamaños de fibras de celulosa antes y después de la hidrólisis ácida.....	53
Fig.16 Difractograma del PES al 20%.....	53
Fig.17. Termograma TGA/DTG de la membrana de PES al 20%.....	55
Fig. 18. Espectros FTIR de las membranas híbridas.....	56
Figura 19. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES al 20 %.....	58
Figura 20. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES: CNC.....	59
Figura 21. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES/GO al 20 %.....	60
Figura 22. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES/rGOt al 20 %.....	60
Figura 23. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES:CNC-rGOt al 20 %.....	61
Figura 24. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES:CNC-GO al 20 %.....	62
Figura 25. Curvas carga-desplazamiento de membranas electrohiladas.....	64
Figura 26. Mediciones de ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de las membranas electrohiladas.....	65

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de presión y tamaño de diámetro de los diferentes tipos de membranas de separación.....	33
Tabla 2. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad	63
Tabla 3. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad	63
Tabla 4. Parámetros de fibras electrohiladas obtenidas por electrohilado.....	80
Tabla 5. Propiedades de dureza del PES y membranas híbridas.	91

Resumen

En este trabajo de investigación se obtuvieron películas híbridas compuestas de Polietersulfona (PES), celulosa nanocrystalina (CNC) y grafeno en la forma de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGOt), respectivamente; para su aplicación en tratamiento de agua como una capa (película) intermedia en las membranas de compuesto nanofibroso de película delgada (TFNC). Para ello, se utilizó el método de electrohilado, variando la distancia entre la aguja y el colector, velocidad de flujo y voltaje. La CNC se aisló por hidrólisis ácida al 45% a durante 30 y 60 min. Mientras que el GO y rGOt se obtuvo por el método Hummers y tratamiento térmico a 500 °C, respectivamente. Las propiedades de CNC, GO y rGOt, fueron evaluadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis termogravimétrico (ATG). Los resultados de MEB demostraron que todas las muestras CNC (CNC50_30, CNC50_60 y CNC100_30) tienen morfología de tipo varilla, con diámetros alrededor de 6 μm . El tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer para las muestras: CNC50_30, CNC50_60 y CNC100_30 fue 3.54 ± 0.04 , 3.29 ± 0.03 y 3.21 ± 0.03 nm, respectivamente. La muestra CNC100_30 presentó el mayor índice de cristalinidad (72.5%). Por tal motivo, se seleccionó para la obtención de las fibras híbridas electrohiladas. Así mismo, las nanofibras PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt se caracterizaron mediante DRX, MEB, FT-IR, ángulo de contacto, propiedades térmicas por ATG y mecánicas mediante nanoindentación. Las mejores membranas híbridas electrohiladas resultaron a 25 kV, 0.20 mL/h de flujo y 20 cm de distancia aguja-colector, seleccionadas de acuerdo con la morfología libre de esferas. Por medio de ángulo de contacto, la muestra PES:CNC presentó menor hidrofobicidad (105°), comparada con el PES puro (111°). Las propiedades mecánicas incrementaron de 4.9 ± 1 MPa (PES) a 34.6 ± 0.8 MPa (PES:CNC_rGOt) de acuerdo con nanoindentación. La muestra PES:CNC-rGOt presentó la mejor apariencia libre de esferas y el menor diámetro de fibra (0.33 ± 0.1 μm), atribuido a la conductividad del rGOt y la CNC. Finalmente, las membranas presentaron cargas positivas a un pH bajo ($\text{pH} < 6$), debido a la protonación de los grupos funcionales. Mientras que, a mayores pH ($\text{pH} > 6-7$), se observaron cargas

negativas, debido a la presencia de los grupos funcionales electronegativos del GO (grupos funcionales epoxi, hidroxilo y carboxílico) y la CNC (OH) presentes en las membranas híbridas. Por lo tanto, se considera que las membranas tienen potencial para su aplicación en tratamiento de agua, debido a que presentan una mejor resistencia mecánica comparado con el polímero comercial solo, lo cual proporcionará una mayor estabilidad mecánica y estabilidad térmica debido al incremento de la temperatura de degradación al incorporar la CNC y estructuras grafénicas. Además, derivado de la carga negativa que presentó la membrana a altos pH, se tiene una selectividad por el proceso de exclusión de iones negativos y la posible absorción de iones cargados positivamente como Cr^{+2} , Pb^{+2} y Na^{+} .

Abstract

In this work, it is proposed the production of hybrid films composed by Polyethersulfone (PES), nanocrystalline cellulose (CNC) and graphene in the form of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGOt) for their application as an intermediate layer of thin film nanofibers composite (TFNC) membranes in water treatment. In order to achieve it, the electrospinning technique was used, varying the distance between the needle and the collector, flow speed and voltage. The CNC was isolated by 45% acid hydrolysis for 30 and 60 min. While the GO and rGOt were obtained by the Hummer's method and heat treatment at 500 °C, respectively. The CNC, GO and rGO properties were evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Thermogravimetric analysis (TGA). The SEM results showed that the CNC samples have rod-like morphology with diameters around 7 μm . The crystallite size calculated with the Scherrer equation for the samples: CNC50_30, CNC50_60 and CNC100_30 was 3.54 ± 0.04 , 3.29 ± 0.03 and 3.21 ± 0.03 nm, respectively. The sample CNC100_30 presented the highest crystallinity index (72.5%), for this reason, it was selected to obtain the electrospun hybrid fibers. The nanofibers of PES:CNC-GO and PES:CNC-rGOt were characterized by XRD, SEM, FT-IR, contact angle, and the thermal and mechanics properties of the nanofibers by TGA and nanoindentation, respectively. The best fibers resulted at 25 kV, 0.20 mL/h of flow and 20 cm needle-collector distance, selected according to the sphere-free morphology. By means of contact angle, the PES: CNC sample presented lower hydrophobicity (105°), compared to pure PES (111°). The mechanical properties increased from 4.9 ± 1 MPa (PES) to 34.6 ± 0.8 MPa (PES: CNC_rGOt) according to nanoindentation. The PES:CNC-rGOt sample presented the best sphere-free appearance and the smallest fiber diameter (0.33 ± 0.1 μm), attributed to the conductivity of rGOt and CNC. Finally, the membranes presented positive charges at low pH ($\text{pH} < 6$), due to the protonation of the functional groups. While, at higher pH ($\text{pH} > 6-7$), negative charges were observed, due to the presence of the electronegative functional groups of GO (epoxy, hydroxyl and carboxylic functional groups) and CNC (OH) present in the hybrid membranes. Therefore, it is considered that the membranes have potential for their application in water treatment, because they present a better mechanical resistance compared to the commercial polymer alone, which will provide greater mechanical stability and thermal stability due to the

increase in temperature. degradation by incorporating the CNC and graphene structures. In addition, derived from the negative charge that the membrane presented at high pH, there is a selectivity for the negative ion exclusion process and the possible absorption of positively charged ions such as Cr^{+2} , Pb^{+2} and Na.

Introducción

El agua es parte fundamental para la vida, sin embargo, la mayor parte del agua disponible (3%) está contaminada por efluentes de la actividad agrícola, industrial y minera (Azile, Anele, Richard, & Philiswa, 2018; Mohammed, Grishkewich, & Tam, 2018). Por lo que, las regulaciones ambientales han desarrollado normas para la eliminación de metales pesados (Karim, Mathew, Kokol, Wei, & Grahn, 2016), contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos que ingresan a nuestros cuerpos de agua (Mohammed et al., 2018).

En las últimas décadas, se han desarrollado diversas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales basadas en procesos de separación por membrana clasificados de acuerdo con sus mecanismos de separación, tales como: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) (Lyu et al., 2018).

La tecnología de membrana es un proceso de separación que permite que ciertas especies pasen a través de ella mientras restringen otras de acuerdo con las propiedades del material de la membrana. Las membranas comúnmente están hechas de polímeros y materiales cerámicos. Estas últimas poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, es difícil controlar el tamaño de poro; mientras que las membranas basadas en polímeros son económicas, selectivas y permeables (Lyu et al., 2018).

La celulosa es un polímero que se produce de manera natural, económica y biodegradable (Fryczkowska, Binias, Slusarczyk, Fabia, & Janicki, 2018; Sadasivuni et al., 2015). Puede ser obtenida en tamaño nanométrico (diámetro 5–10 nm, longitud 100–500 nm), por medio de una hidrólisis ácida, para obtener mejores propiedades y se le conoce como celulosa nanocristalina (CNC). La CNC tiene la capacidad de adsorber iones metálicos debido a que su estructura contiene grupos funcionales hidroxilo con carga negativa (Daniyal, Fen, Eddin, Abdullah, & Mahdi, 2022; Duan et al., 2023). Además, se considera un material sustentable para su aplicación en tratamiento de agua, debido a sus dimensiones (Carpenter, de Lannoy, & Wiesner, 2015) y resistencia mecánica (módulo de Young ~ 150 GPa y

resistencia a la tracción de 10 Gpa)(Shojaeiarani, Bajwa, & Chanda, 2021). Sin embargo, las membranas poliméricas son propensas a la formación de incrustaciones; ya que la mayoría son hidrofóbicas, conduciendo al bloqueo de los poros de la membrana lo que disminuye el rendimiento y aumenta el costo de operación. Por lo que la modificación de la superficie del polímero es esencial; dicha modificación de la superficie incluye, la mezcla o incorporación de nanomateriales como TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , nanotubos de carbono, óxido de grafeno(Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020) y óxido de grafeno reducido(Huang, Joshi, De Silva, Badam, & Yoshimura, 2019).

La incorporación de óxido de grafeno (GO) u óxido de grafeno reducido (rGOt) como nanomateriales en la matriz polimérica produce mejoras en las propiedades de la membrana incluso con bajos porcentajes de carga(Obotey Ezugbe & Rathilal, 2020). La incorporación de estos nanomateriales proporciona hidrofiliidad a la superficie de la membrana, una mayor permeabilidad, mayor selectividad y, por lo tanto, resistencia a la bioincrustación(Carpenter et al., 2015). Además, recientemente ha atraído la atención de investigadores debido a su capacidad para prohibir selectivamente el paso de los iones y gases no deseados. Por otra parte, la reducción del óxido de grafeno a su forma “rGOt” tiene un gran potencial para aplicaciones en membrana debido a su adecuado espaciado entre capas (0.34–0.37 nm) que le permite bloquear iones de sal tan pequeños como Na^+ con mayor precisión (Huang et al., 2019).

En este proyecto de investigación se propone el desarrollo de nanofibras híbridas compuestas PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt empleando la técnica de electrohilado, para su aplicación en tratamiento de agua como membranas poliméricas de alta eficiencia.

1. Estado del Arte

Para el desarrollo de este proyecto se consultaron diversas fuentes de investigación enfocadas al estudio de materiales poliméricos y de refuerzo para su uso en tratamiento de agua como membranas de separación.

La revisión se enfoca en el tratamiento de agua debido a la grave contaminación del agua por metales pesados, debido a que estos son tóxicos y dañinos para el ser humano y el medio ambiente. Por tal motivo, deben eliminarse del agua. Tal como menciona **Nqombolo y col. (2018)** existen diversas técnicas para el tratamiento de agua como son: ósmosis inversa, intercambio de iones, gravedad y adsorción, entre otros. La adsorción es una técnica comúnmente empleada en la remoción de contaminantes en el agua. Sin embargo, presenta algunas limitaciones como la falta de adsorbentes apropiados y por lo tanto presentan baja capacidad de adsorción y poco uso comercial. Es por ello que ha existido la necesidad de desarrollar técnicas más eficientes, como la tecnología de membrana. Aquí se describen tres principios básicos del proceso de separación por membrana, los cuales son: la adsorción, el tamizado y el fenómeno electrostático. Entre los diversos mecanismos de separación por membrana se encuentran: la microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis directa (FO) y ósmosis inversa (RO). Las membranas por lo general están basadas en polímeros, pero debido a que los polímeros más utilizados en este tipo de materiales son hidrófobos, tal como la polisulfona y la polietersulfona, son propensas al ensuciamiento, bloquean los poros de la membrana y, por lo tanto, reducen el rendimiento de la membrana. Además, de aumentar el costo de operación por los procesos de limpieza adicional. La modificación de la superficie de las membranas poliméricas es esencial, ya que dicha modificación o incorporación de la superficie de nanomateriales como TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , nanotubos de carbono y óxido de grafeno en la superficie, puede mejorar el rendimiento de las membranas (Nqombolo, Mpupa, Moutloali, & Nomngongo, 2018). Al enfocarnos en materiales tecnológicos para el tratamiento de agua se encontró que **Mohammed y col.(2018)** realizaron una revisión acerca de nanomateriales sustentables como la celulosa nanocristalina (CNC) para su uso en métodos de tratamiento de agua y concluyeron que los nanomateriales de celulosa son una excelente opción para operaciones de tratamiento de agua a gran escala,

debido a la alta área superficial y estabilidad coloidal. Además, de que la celulosa posee muchas propiedades deseables, tales como biodegradabilidad, biocompatibilidad y alta concentración de grupos hidroxilos modificables. La CNC puede obtenerse a partir de diversas fuentes celulósicas, como madera, plantas, tunicados, algas y bacterias. Frecuentemente es obtenida mediante la hidrólisis ácida de fibras de celulosa. En el proceso de hidrólisis ácida, las regiones amorfas de las fibras de celulosa se desintegran y se obtienen distintos dominios cristalinos denominados CNC. Una gran variedad de ácidos minerales pueden ser utilizados para este proceso, tales como: ácido sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. Sin embargo, la estabilidad coloidal de los CNC depende del tipo de ácido utilizado. Los CNC producidos a través de la hidrólisis del ácido sulfúrico poseen una excelente estabilidad coloidal debido a la repulsión electrostática inducida por los grupos éster de sulfato cargados negativamente en su superficie (Mohammed et al., 2018).

Por otra parte, **Moreno y col. (2018)** reportaron la obtención de celulosa nanocristalina a partir de tres residuos agrícolas: hoja de piña, raquis (pinzonte) de plátano y bagazo de caña de azúcar, utilizando ácido sulfúrico en diferentes concentraciones (30 y 60%) para la extracción. Ellos obtuvieron la celulosa nanocristalina mediante ácido sulfúrico a altas concentraciones (60%), además en términos de estabilidad térmica e índice cristalino, el residuo de caña de azúcar resultó la mejor materia prima comparado con el raquis de plátano y la hoja de piña. Debido a que el bagazo de caña es un material lignocelulósico menos complejo en comparación con la hoja de piña y raquis de plátano. Sin embargo, la hoja de la piña (PL) es un residuo agrícola renovable anualmente, disponible en abundancia, que se usa muy raramente y tiene un valor limitado en la actualidad (Moreno, RAMÍREZ-AMADOR, ESQUIVEL ALFARO, & Jiménez Villalta, 2018). Por lo que se realizó una revisión bibliográfica sobre la extracción de celulosa nanocristalina, a partir de la hoja de piña y se encontró que **dos Santos y col. (2013)** utilizaron la hoja de piña como fuente de materia prima para la producción de celulosa nanocristalina (CNC). La CNC se extrajo mediante hidrólisis ácida a 45 °C durante 5, 30 y 60 minutos, utilizando 20 mL de H₂SO₄ por cada gramo de material. Las mejores condiciones de hidrólisis se obtuvieron a 30 minutos, ya que, con este tiempo de extracción, la CNC presentó alta estabilidad térmica (225 °C), alta cristalinidad (73%) y una longitud promedio de 249.7 ± 51.5 nm, así como un diámetro de 4.45 ± 1.41 nm. Por lo tanto, ellos reportan que a partir de los residuos de hoja de piña, la

producción de CNC presenta un gran potencial ya que puede agregar valor al cultivo de piña y generar ingresos adicionales para los agricultores (Santos et al., 2013).

La celulosa nanocristalina (CNC) con un alto grado de cristalinidad es químicamente inerte en medios acuosos, excepto en valores de pH muy altos. Las propiedades que presenta, tales como alta resistencia química, superficies hidrófilas y gran área superficial hacen de la CNC un buen candidato para su uso en membranas y filtros de alto rendimiento con el fin de eliminar selectivamente los contaminantes de las aguas industriales (Voisin, Bergström, Liu, & Mathew, 2017). Sin embargo, es de gran interés realizar una revisión bibliográfica del efecto de la incorporación de nanomateriales en membranas compuestas a base de celulosa. **Fryczkowska y col. (2018)** desarrollaron membranas compuestas de óxido de grafeno con celulosa (GO / CEL) y observaron la influencia de la adición de GO en la estructura, propiedades fisicoquímicas y de separación de las membranas. Observaron que al adicionar 2, 10 y 20% de GO en la matriz polimérica se mejoraron las propiedades de transporte, es decir, obtuvieron un aumento de 2, 5 y 10 veces en el flujo de permeado. Además, por espectrometría de absorción atómica determinaron que se obtiene una eliminación del 100% de los metales pesados (cromo, zinc, cobalto y níquel); ya que entre el GO y la celulosa se forma un compuesto homogéneo debido a que los están unidos por enlaces de hidrógeno (Fryczkowska et al., 2018).

También, se realizó una investigación sobre membranas de nanofiltración basadas en óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y polietersulfona, para su aplicación en tratamiento de agua.

Yan y col. desarrollaron membranas de nanofiltración basadas en óxido de grafeno (GO), sin embargo, observaron que las laminillas apiladas de GO conducen a un bajo flujo de agua, por lo que la separación interlaminar de GO se incrementó por medio de la intercalación de celulosa nanocristalina (CNC) modificada con carboxilo. Ellos obtuvieron un flujo máximo de agua de $12.74\text{L}^{-\text{m}}\cdot 2\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, que es mayor al proporcionado por algunas membranas de filtración comerciales; además, se observó un mejor desempeño antiincrustante de la membrana (Yan, Zhang, Wang, & Pu, 2018).

Otro de los materiales de interés para el refuerzo de las membranas de tratamiento de agua es el óxido de grafeno reducido (rGO), ya que presenta un enorme potencial en este tipo de

aplicaciones, debido a su espaciado entre capas apropiado (0.34–0.37 nm) que le permite bloquear a los iones de sal tan pequeños como el Na^+ (Huang et al., 2019).

Uno de los métodos ampliamente utilizados para sintetizar el óxido de grafeno (GO) es el método de Hummers (1958); sin embargo, en la última década, se han propuesto diversos métodos de síntesis para preparar GO, tales como la exfoliación mecánica, depósito químico de vapor, la descomposición térmica, etc. **López- Oyama y col. (2018)** realizaron varias modificaciones para disminuir el tiempo de reacción, tipo de oxidante y garantizar el efecto no contaminante, debido a que reportan que los iones residuales Na^+ y NO_3^- , formados a partir de los procesos de síntesis y purificación de GO, son difíciles de eliminar de las aguas residuales. Ellos propusieron el método tradicional de Hummers modificado y la técnica de electrodeposición de pulso (-1.6 y -2 VSCE), además, la reducción del GO aplicando el método potencioestático (-1 a -4 VSCE) en una disolución que contiene grafito + H_2SO_4 y también la reducción térmica. Los resultados demostraron que, por medio de este proceso de síntesis, se puede evitar el uso de fuertes oxidantes, grandes cantidades de agua y largos tiempos de reacción (López-Oyama et al., 2018).

Las membranas poliméricas pueden fabricarse de muchas formas diferentes. En este proyecto de investigación nos centramos en la técnica de electrohilado. Aunque es importante indicar que la mayoría de las membranas de polímeros disponibles en el mercado y en la industria se fabrican mediante inversión de fase.

Snowdon y col. (2018) definen el electrohilado como un método en el que los polímeros se alteran para formar un sólido a partir de un material líquido. Sin embargo, en los últimos años, el electrohilado se ha convertido en una metodología práctica para fabricar específicamente membranas de nanofibras poliméricas. Además, las membranas que se originan del electrohilado están hechas de nanofibras superpuestas con diámetros nanométricos. La creación de estas membranas de nanofibras electrohiladas (ENM) se basa en el alargamiento en una sola dirección y la deformación de un chorro viscoelástico resultante de un polímero líquido, bajo un campo eléctrico alto. Las membranas de nanofibras pueden presentar características excepcionales para el tratamiento del agua, como la alta

porosidad, área de superficie definida, y la orientación aumentada de las nanofibras (Snowdon & Liang, 2018).

Aboamera y col. (2018) sintetizaron nanofibras de acetato de celulosa (CA) con diferentes porcentajes (0.05 a 1.5% en peso) de óxido de grafeno (GO) mediante la técnica de electrohilado. Encontraron que con las nanofibras compuestas CA/GO, al 1.5% obtuvieron un mayor módulo de Young y resistencia a la tracción. Es decir, las propiedades mecánicas de las nanofibras electrohiladas aumentaron del 73 al 75% conforme se incrementó el porcentaje de GO en el polímero CA. Además, observaron una disminución en el diámetro de las nanofibras del compuesto a medida que aumentaba el contenido de GO (Aboamera, Mohamed, Salama, Osman, & Khattab, 2018). Otros polímeros como el polietersulfona y la celulosa nanocristalina, también son electrohilados para la elaboración de membranas, tales como las de nanofiltración para el tratamiento de agua. **Hoang y col. (2018)** incorporaron celulosa nanocristalina (CNC) a una membrana de Polietersulfona (PES) para mejorar sus características hidrofílicas, esta incorporación se realizó antes de la polimerización interfacial con polietilenimina (PEI) y cloruro de trimesoilo (TMC), con el objetivo de obtener una membrana de nanofiltración compuesta de película delgada para el rechazo de metales pesados como el cobre II y el plomo II. Los autores evaluaron los parámetros de rendimiento tales como, la permeabilidad y el rechazo de estos metales. Para obtener las membranas prepararon diferentes disoluciones de CNC (0.1, 0.125, 0.15 y 0.175 mL) y estas se agregaron a una disolución polimérica que contenía el 18 % peso de PES disuelto en DMSO. Una vez obtenida la capa intermedia de la membrana (PES/CNC) se realizó la polimerización interfacial, disolviendo 0.5 % peso de PEI en agua desionizada. La permeabilidad de la membrana la evaluaron por medio de dos celdas de flujo cruzado, utilizando 6 bar de presión para un flujo de agua pura, sin embargo, se prepararon disoluciones de CuSO_4 , CuCl_2 y PbCl_2 a una concentración de 200 mg L⁻¹ a una presión de 4 bar y temperatura ambiente, para evaluar el rechazo y permeado de los metales Cu y Pb. Los resultados mostraron un incremento en la permeabilidad de 3.47 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ para la membrana TFC que no contiene CNC a 13 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ para la membrana que contenía 0.175 %v/v de CNC. Por otra parte, el ángulo de contacto disminuyó de 52.5 a 42° conforme se incrementó el porcentaje de CNC; ellos mencionan que la mejora de las características hidrofílicas promueve la permeabilidad

de las membranas. Sin embargo, al evaluar el rechazo de solutos, observaron una disminución del rechazo a mayor porcentaje de CNC. Esto lo atribuyen a que a mayor porcentaje de CNC se debilita la resistencia de la membrana a iones metálicos por defectos estructurales de la poliamida durante la polimerización (Hoang et al., 2020).

Lessan y col. (2020) desarrollaron una membrana de polietersulfona (PES) con nanocristales de celulosa (CNC) e investigaron el efecto de las propiedades hidrofílicas de los CNC sobre las membranas basadas en PES. Las membranas fueron sintetizadas mediante el método de separación de fases y se evaluó el ángulo de contacto con el agua, potencial z y propiedades mecánicas de las membranas. Los resultados de ángulo de contacto demostraron una disminución de este de 83° a 56° al incorporar los CNC, lo cual indicó una mejora en la humectabilidad de la superficie de la membrana a causa de los grupos OH que contienen los CNC. Por otra parte, mediante las pruebas mecánicas observaron que con 2 % de CNC obtuvieron una mayor resistencia, pero menor ductilidad en comparación con la membrana PES sin CNC, esto lo atribuyen al alto módulo de las partículas de CNC que se encuentra entre 100 – 220 Gpa. Sin embargo, con el mayor porcentaje de CNC (5%) en la matriz de PES observaron una disminución de estas propiedades mecánicas, debido a que a mayor concentración de CNC las partículas se aglomeran y por lo tanto se debilita la matriz polimérica (Lessan, Karimi, Bañuelos, & Foudazi, 2020).

También **Lv y col. (2018)** utilizaron la celulosa nanocristalina (CNC) junto con el óxido de grafeno (GO) por sus características hidrofílicas y los incorporaron a una membrana microporosa de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con el objetivo de obtener un material antiincrustante, debido a que el PVDF es un material hidrófobo que genera la incrustación de las membranas de tratamiento de agua. Entre las evaluaciones que realizaron destacan el ángulo de contacto, potencial zeta y permeabilidad. Para ello además prepararon membranas de CNC/PVDF y GO/PVDF para compararlas con GO-CNC/PVDF. Los resultados de ángulo de contacto demostraron que se mejoró la permeabilidad de las membranas y, por lo tanto, su propiedad antiincrustante; esto al disminuir el ángulo de 65.3° de la membrana prístina de PVDF a 39.3° que corresponde a la membrana de GO-CNC/PVDF; atribuyéndolo a los grupos funcionales del GO y CNC portadores de oxígeno. Al medir el potencial zeta de las membranas obtuvieron un potencial mayor que el de las membranas prístinas de PVDF,

también debido a los grupos que contienen oxígeno de los compuesto GO-CNC lo que proporciona una carga más negativa. Mediante la evaluación de flujo de las membranas obtuvieron un mayor flujo de agua de 800 L/m²h para las membranas compuestas de GO-CNC/PVDF comparado con el obtenido por las membranas prístinas de PVDF y CNC/PVDF de aproximadamente 3.2 y 1.2 veces menor respectivamente. Por lo que concluyen que el incremento de estas propiedades es debido a la hidrofilia mejorada y el desarrollo de una estructura porosa, con poros más grandes e interconectados, lo que permite adsorber las moléculas del agua dentro de la matriz polimérica y de esta manera promover su permeación(Lv, Zhang, Zhang, & Yang, 2018). Derivado de la bibliografía consultada, en este proyecto se desarrollaron membranas para su posible uso en tratamiento de aguas, en la búsqueda de materiales eficientes para la separación de iones de metales pesados. Para su elaboración se realizaron materiales como el Polietersulfona, ya que es un material con buenas propiedades mecánicas y con resistencia a ácidos y altas temperaturas (200 °C). También se encontró que materiales como la CNC y las estructuras grafénicas como el GO y rGOt, pueden mejorar la propiedad hidrofóbica del Polietersulfona, debido a que son materiales hidrofílicos con gran área superficial y propiedades antiincrustantes. Además, la obtención de ellas mediante el electrohilado produce alta porosidad, poros interconectados con una mayor área superficial, comparada con las técnicas de fabricación de membranas convencionales. Los porcentajes de adición de los materiales (CNC, GO y rGOt) se seleccionaron en base a los resultados reportados, mejorando las propiedades mecánicas y térmicas. Las membranas electrohiladas resultantes se caracterizaron estructural, térmica y morfológicamente para evaluar la obtención de las membranas con las propiedades deseadas para su posible aplicación en tratamiento de aguas.

Capítulo 2.

Fundamento teórico

Capítulo 2. Fundamento Teórico

2.1 Contaminación del agua por metales pesados

La contaminación del medio acuático por metales pesados se considera un problema crítico debido a su toxicidad, larga persistencia y acumulación en hábitats acuáticos, los cuales se producen por medio de fuentes naturales y antropogénicas(Zuo et al., 2023). En especial, el carbono es una de las fuentes de emisión antropogénicas más importantes de oligoelementos como: uranio, arsénico, antimonio, radón, cadmio, etc. La acumulación de metales pesados se puede presentar en determinadas condiciones ambientales, por ejemplo, al permanecer en contacto con ecosistemas de agua dulce, los metales pesados son adsorbidos en los sedimentos; produciendo una concentración tóxica y causando grandes impactos ecológicos, además de problemas de salud en los humanos(Kumar et al., 2019; Shao et al., 2022).

La industria de galvanoplastia y curtido de cuero se consideran las principales responsables del contenido de metales pesados. Por tal motivo, se sugiere el desarrollo de esfuerzos de remediación y manejo para proteger la salud humana en estas áreas de rápido desarrollo. Así como la prohibición de actividades que afecten los cuerpos de agua y medidas de remediación para reducir los niveles de metales pesados (Kumar et al., 2019).

2.1.1. Tratamiento de agua (procesos y clasificación de separación por membranas)

Los diversos tratamientos de agua convencionales, tales como la adsorción física, flotación, precipitación química e intercambio iónico, aún no han logrado proporcionar una mayor eficiencia de separación de metales pesados(Purkait, Sinha, Mondal, & Singh, 2018). Mientras que, las tecnologías de separación por membrana brindan soluciones prometedoras en el suministro de agua y en la eliminación de contaminantes no deseados(Scheepers, de Keizer, Borneman, & Nijmeijer, 2023).

Una membrana actúa como una barrera que permite el paso de partículas, moléculas o iones, mientras que restringe otras(Gohil & Choudhury, 2019).

Los procesos de separación que utilizan membranas se clasifican de acuerdo con el grado de separación(Abdullah, Rahman, Dzarfan Othman, Jaafar, & Ismail, 2018). Cada categoría difiere de la configuración de la membrana, el mecanismo de transporte de varios componentes de alimentación, la naturaleza de la fuerza impulsora del proceso, los tamaños

de poro, la carga superficial y propiedades fisicoquímicas de la membrana(Madaeni, Ghaemi, & Rajabi, 2015; Purkait et al., 2018).

Entre los procesos de tratamiento de agua basados en tecnología de membranas impulsados por presión se encuentran: la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis, los cuales se consideran los más eficientes energéticamente(Castro-Muñoz, González-Melgoza, & García-Depraect, 2021; R. Wang, Liu, Li, Hsiao, & Chu, 2012).

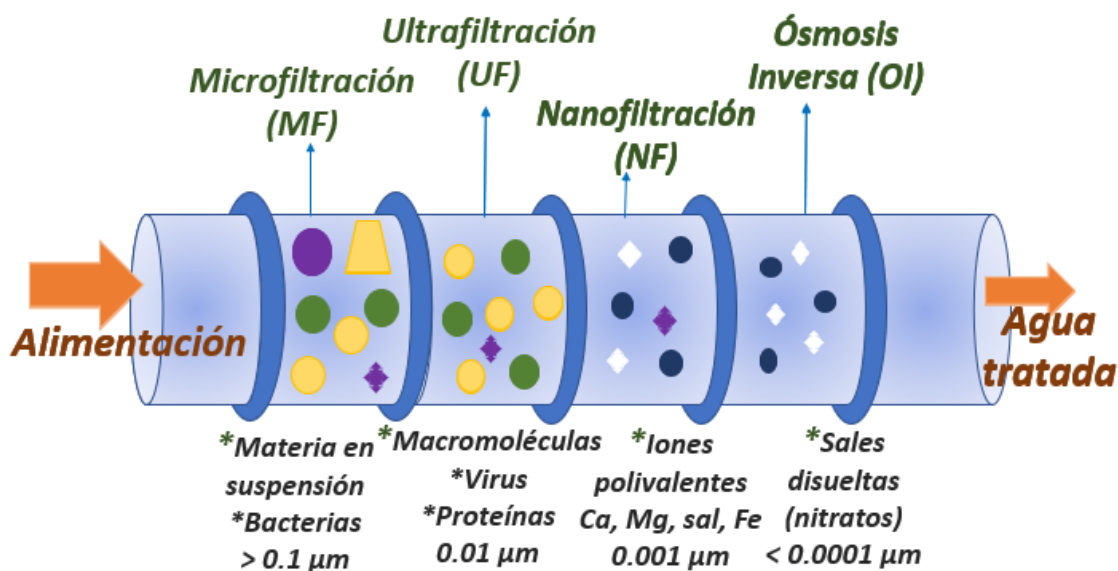


Figura 1. Mecanismos de membranas de separación para el tratamiento de agua.

2.2. Nanofiltración

La nanofiltración (NF) es un proceso de separación por membrana impulsado por presión que se encuentra entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa en términos de su capacidad para rechazar especies moleculares o iónicas y macromoléculas disueltas menores de 2 nm (Gohil & Choudhury, 2019; Nagy, 2019). Este proceso puede eliminar iones divalentes, multivalentes, contaminantes de bajo peso molecular y alto rechazo de compuestos orgánicos (> 90%) con peso molecular por encima del peso molecular de la membrana. Sin embargo, los iones monovalentes son capaz de atravesar estas membranas (rechazo ~ 70%) (Nagy, 2019; Purkait et al., 2018).

La NF se ha empleado comúnmente en el tratamiento de efluentes, especialmente en la eliminación de iones de metales pesados del agua. Por tal motivo, este proyecto de investigación se enfocó principalmente en este mecanismo de separación, para la realización de las membranas. Algunas de las ventajas que ofrece esta técnica en comparación con otros métodos de separación son: bajo costo de inversión, bajo consumo de energía, alto flujo de permeado y eficiencia de remoción (Hosseini, Amini, Khodabakhshi, Bagheripour, & Van der Bruggen, 2018; L. Wu, Wang, Xu, & Xu, 2017).

Las membranas NF son parcialmente porosas, no porosas y tienen carga superficial. Comercialmente, son membranas asimétricas o anisotrópicas que poseen estructuras en capas cambiando la porosidad y el tamaño de los poros en toda la sección transversal. Además, son llamadas membranas de película compuesta y están formadas por tres capas: una capa superficial ultradelgada y densa de alrededor de 0.1 a 5 μm de espesor, la cual está soportada sobre una capa microporosa de alrededor de 50 a 200 μm de espesor, se utiliza como capa selectiva, es decir, las propiedades de separación y las tasas de permeación de la membrana están determinados por esta capa; mientras que la capa microporosa o macroporosa subyacente proporciona el soporte mecánico (Fig.2) (Abdullah et al., 2018; Gohil & Choudhury, 2019; Purkait et al., 2018).

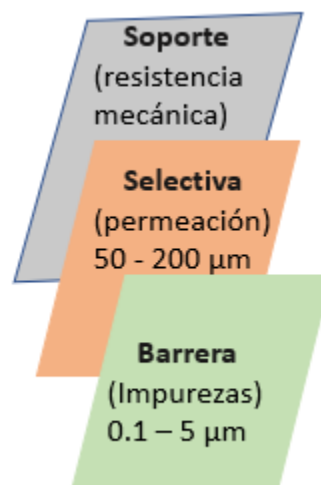


Figura 2. Membranas de película compuesta.

Algunas de estas membranas, están hechas a base de celulosa debido a su fácil preparación y bajo costo (Jose, Kappen, & Alagar, 2018; Madaeni et al., 2015). Tres parámetros son cruciales para el funcionamiento de una unidad de nanofiltración: permeabilidad del disolvente o flujo a través de la membrana, rechazo de solutos y rendimiento o recuperación (Nagy, 2019). El proceso de separación de la membrana se efectúa por presión bajo un gradiente de presión transmembranal de 10 ~ 20 bar (Abdullah et al., 2018).

Los materiales poliméricos comúnmente utilizados en la producción de membranas NF son: celulosa, polisulfona, polietersulfona, poliamida, alcohol polivinílico, fluoruro de polivinilideno, quitosano o quitina, y polietersulfonecetona (L. Wu et al., 2017).

2.3. Polietersulfona

El polietersulfona (PES) es un material polimérico amorfo formado por unidades repetidas de enlaces éter y sulfona alternando entre anillos de benceno. La presencia de anillos de fenilo aumenta su estabilidad térmica y el grupo éter provee flexibilidad a las cadenas del polímero. Sus propiedades tales como, estabilidad térmica, alta polaridad, flexibilidad, tenacidad, resistencia a los ácidos minerales y álcalis, resistencia química a disolventes orgánicos, especialmente al benceno y al hexano al que están expuestas las membranas durante su síntesis. Además, la miscibilidad con aditivos hidrófilos se debe a su estructura de resonancia estable. El PES en su estado natural, tiene una mayor resistencia mecánica comparado con la polisulfona, el cual es el polímero más utilizado en la síntesis de membranas (Chu, Chen, Xiao, Ling, & Hu, 2020; Moradi, Rahimi, & Zinadini, 2021). Comúnmente el PES es empleado en la obtención de membranas porosas de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF) y nanofiltración (NF), así como en electrohilado para la obtención de membranas nanofibrosas (Ma & Hsiao, 2018). Su propiedad hidrofóbica, limita su aplicación en procesos de tratamiento de agua, debido a que provoca su ensuciamiento, al adherirse fácilmente los solutos en la superficie de la membrana. La incrustación de partículas provoca el bloqueo de los poros generando una resistencia adicional contra el transporte de los materiales deseados (agua) a través de la membrana disminuyendo su flujo. Por tal motivo, la presión aplicada se debe aumentar para compensar esta reducción de flujo ocasionando una limpieza necesaria

de la membrana, lo que ambos aumentan el costo operativo del tratamiento del agua y el alto consumo de energía (Moradi et al., 2021; D. Zhang et al., 2018).

Por otro lado, las membranas de PES no tienen ningún grupo funcional para quelar iones metálicos, en el caso de su uso en tratamiento de aguas. Teniendo en cuenta esto y la importancia de mitigar el ensuciamiento de las membranas, muchas investigaciones han reportado que el aumento de la hidrofiliidad de la superficie de la membrana puede reducir el ensuciamiento. Por lo cual, es necesario realizar una modificación química a la membrana o incorporar aditivos con el fin de mejorar su hidrofiliidad, capacidad antiincrustante y actividad antibacteriana (Chu et al., 2020; Moradi et al., 2021; D. Zhang et al., 2018).

2.5. Composición de la celulosa

La celulosa es un polímero obtenido de manera natural, abundante en la tierra. Se encuentra en la pared celular de las plantas y constituye una gran parte de la estructura química de la misma. Es un polisacárido lineal hidrofílico compuesto de miles de moléculas de β -D-glucopiranosas repetidas (celobiosas). Consta de unidades repetidas β -1,4 glucosa unidas por enlaces éter en las posiciones C1 y C4. Además, proporciona resistencia y rigidez a las plantas debido al empaquetamiento cristalino de las cadenas poliméricas lineales.

Existen otros biopolímeros en las plantas los cuales son: la hemicelulosa y lignina; el porcentaje de cada uno en las plantas depende de cada especie así como, del desarrollo de la planta. La hemicelulosa es un compuesto hidrofílico formado de múltiples polisacáridos de azúcares de anillo de 5 y 6 carbonos con grupos colgantes ramificados. La lignina por su parte es una molécula amorfa altamente compleja con componentes alifáticos y aromáticos. Proporciona resistencia al tejido vegetal y a las fibras individuales, para proteger a los polisacáridos de daños químicos y físicos. Debido a su naturaleza compleja, no se puede degradar con facilidad.

Las cadenas de moléculas de celulosa (30–100 cadenas) podrían agruparse durante la conformación de la cadena extendida a través de las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno para formar la unidad básica de las fibras de celulosa, las cuales son fibrillas elementales o también llamadas nanofibrillas. Estas fibrillas son las unidades morfológicas

más pequeñas en la fibra y se agrupan mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares para formar microfibrillas. Estas fibrillas de celulosa están compuestas por dos regiones: cristalina, donde las cadenas de celulosa están dispuestas en una estructura altamente ordenada, y amorfa, donde las cadenas están desordenadas. Las regiones cristalinas se conocen como nanocristales de celulosa o celulosa nanocristalina (CNC). La celulosa cristalina es predominantemente insoluble en agua, pero las regiones menos ordenadas de las microfibrillas de celulosa son susceptibles de disociarse por hidrólisis ácida, lo que permite el aislamiento de dominios cristalinos (Dhali, Ghasemlou, Daver, Cass, & Adhikari, 2021).

La celulosa es polimórfica, es decir, puede encontrarse en diferentes formas. En la naturaleza, se encuentra en la forma cristalina como celulosa I, que consiste en una mezcla de celulosa I α (estructura triclinica) y I β (estructura monoclinica); siendo esta ultima la más estable (Rudin & Choi, 2013).

2.5.1. Nanocristales de celulosa

Los nanocristales de celulosa, representan las regiones cristalinas extraídas de los microcristales de celulosa, mediante hidrólisis ácida a altas temperaturas; poseen propiedades únicas, tales como: alta área superficial y resistencia mecánica. La naturaleza cristalina de los nanocristales se obtiene según la fuente de las fibras de celulosa, mediante la eliminación de segmentos amorfos a través de la hidrólisis ácida. Los nanocristales de celulosa tienen características hidrofílicas; sin embargo, se pueden funcionalizar con otros materiales para cumplir los requerimientos más exigentes, incluidos los compuestos de alto rendimiento y materiales poliméricos hidrófobos. Se dice que son casi libres de defectos, potencialmente más fuertes que el acero y similares al Kevlar. El contenido de celulosa, el grado de cristalinidad y, el tamaño de los dominios cristalinos puede variar entre diferentes fuentes de celulosa. La nanocelulosa se puede clasificar en tres subcategorías basadas en su orientación morfológica y características funcionales. La clasificación de la nanocelulosa incluye la nanocelulosa bacteriana (BNC), también denominadas fibras de madera kraft y solo se hidrolizan parcialmente con ácidos minerales diluidos. La presencia de segmentos amorfos residuales hace que estas partículas sean de naturaleza flexible. Las partículas de

nanocelulosa aisladas son predominantemente de tamaño nanométrico y su técnica de preparación única determina sus características fisicoquímicas.

Dada la naturaleza innata no tóxica y la versatilidad, los materiales a base de nanocelulosa se han empleado en la remediación ambiental como floculantes, fotocatalizadores, adsorbentes y membranas. Los nanocompuestos de polímeros enriquecidos con nanocelulosa poseen propiedades mecánicas mejoradas y pueden reemplazar muchos componentes inorgánicos convencionales, lo que confirma su potencial como material ecológico de gran aplicabilidad(Dhali et al., 2021).

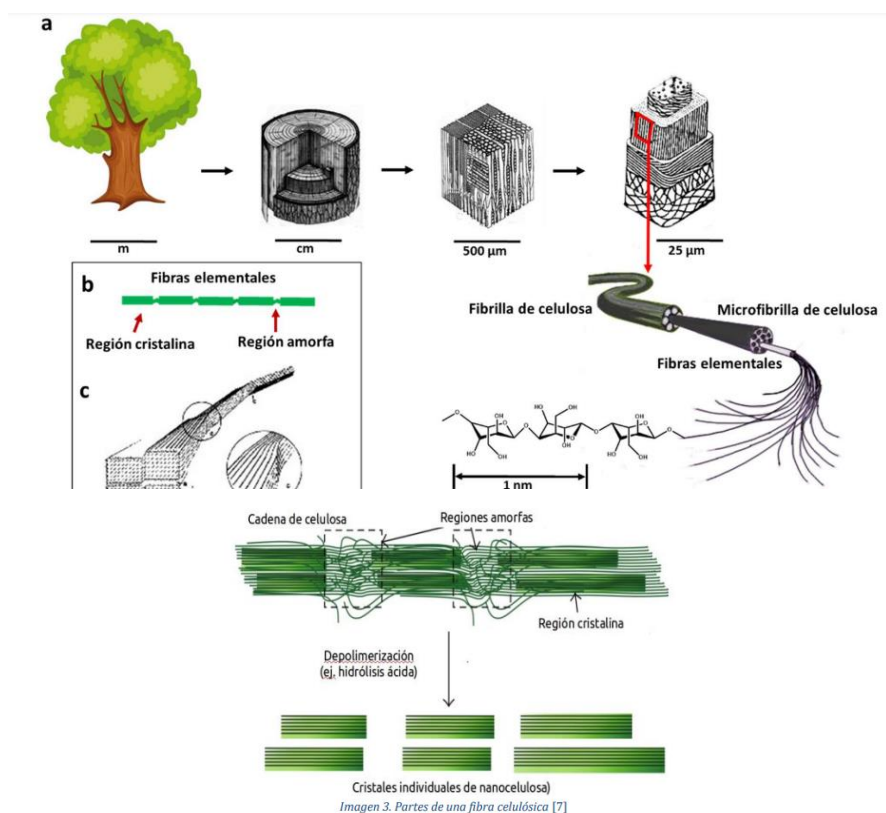


Figura 3. Esquema de fibras de celulosa.

2.5.2. Fuentes de nanocristales de celulosa

Los nanocristales de celulosa se pueden obtener de diferentes fuentes, tales como; paredes celulares de plantas, algodón, algas, animales y bacterias. Su estructura puede variar las propiedades y aplicaciones dependiendo de la fuente, madurez, métodos de obtención y parámetros de reacción(Madaeni et al., 2015).

2.5.3. Planta de piña como residuo agroindustrial

La planta de la piña es una hierba perenne de aproximadamente 1.5 m. El fruto es ovalado y mide aproximadamente 15 cm y 30 cm de diámetro y de largo, respectivamente. Su nombre científico es “Ananas comosus L.” Cada planta tiene entre 70 y 80 hojas (vainas o laminas) dispuestas en forma de espiral o capas. Alrededor del 10-25% del peso total de la piña corresponde a su copa superior, que genera más de 3 mil millones de toneladas de subproductos cada año. Las fibras de piña extraídas de la corona de piña y de la hoja están compuestas por celulosa (79 a 83%), hemicelulosa (19%), lignina (5 a 15%), pectina (1%), ceras (2-3%) y cenizas (1%).



Este cultivo se puede sembrar todo el año a una cierta profundidad, considerando el peso de la fruta. El máximo crecimiento de esta planta se da alrededor de los 30 °C, y el máximo crecimiento se produce entre los 24 y 27 °C.

México es uno de los 10 principales productores de piña en el mundo; la última década tuvo en promedio una producción de 741 mil toneladas. La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) mencionó que la producción de la piña

tiende a la alza desde 2010. Los principales estados productores de piña en México son Veracruz, Oaxaca, Tabasco, Quintana Roo y Jalisco. Sumando el 92.3 por ciento del total de producción en el país(Prado & Spinacé, 2019) (Rural, 2017a, 2017b).

2.6. Óxido de grafeno

El grafeno es una capa bidimensional (2D) atómicamente delgada, formada de átomos de carbono sp^2 colocados en una estructura hexagonal tipo panal. Tiene propiedades, tales como: alta resistencia mecánica (módulo de Young $\sim 1\text{TPa}$) {Cao, 2020 #15}, conductividad eléctrica (movilidad de electrones $\sim 10^6$ S/m) a temperatura ambiente {Mbayachi, 2021 #16}y térmica (5000 W/mK) {Papageorgiou, 2017 #14}. Por tal motivo, se ha utilizado en los polímeros para diseñar nanocompuestos; Sin embargo, el uso de grafeno resulta difícil debido a su síntesis, baja solubilidad y aglomeración en disolución por interacciones de Van der Waals.

Los compuestos a base de grafeno con estructura similar pueden ser sintetizados a partir del grafito u otras fuentes de carbono mediante un método denominado, de arriba hacia abajo (top-down) en un esfuerzo por obtener muchas de las ventajas del grafeno. La oxidación del grafito por medio de disolventes protonados conduce al óxido de grafito, el cual consiste en múltiples capas apiladas de óxido de grafeno (GO).

El GO, es un material que se obtiene mediante la oxidación y exfoliación del grafito con características hidrofílicas y además es eléctricamente aislante. Tiene una estructura de carbono hexagonal similar al grafeno; sin embargo, a diferencia de este, contiene grupos funcionales oxigenados como son: hidroxilo ($-\text{OH}$), alcoxi ($\text{C} - \text{O} - \text{C}$), carbonilo ($\text{C} = \text{O}$), ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). Estos grupos que contienen oxígeno son responsables de proporcionar solubilidad y funcionalización superficial(Smith, LaChance, Zeng, Liu, & Sun, 2019).

2.6.1. Óxido de grafeno reducido

La reducción del óxido de grafeno se puede obtener al eliminar o reducir los grupos funcionales que contiene el óxido de grafeno, mediante tratamientos químicos, térmicos o electroquímicos y, lograr propiedades similares a las del grafeno (Smith et al., 2019).

El GO a diferencia del grafeno es un material aislante, debido a un gran número de grupos funcionales que contienen oxígeno unidos a átomos de carbono. Para la recuperación de la conductividad eléctrica del grafeno, el GO debe reducirse a una lámina similar al grafeno llamado rGO, eliminando parcialmente los grupos funcionales que contienen oxígeno y recuperando los átomos de carbono sp^2 . Se considera que el rGO es un grafeno químicamente modificado, debido a los defectos que presenta (Z.-z. Yang, Zheng, Qiu, Li, & Yang, 2015). La reducción química, térmica y electroquímica del GO son rutas prometedoras para producir láminas a base de grafeno (Shang, Zhang, Liu, & Guo, 2015).



Figura 4. Grafeno, Óxido de grafeno y Óxido de grafeno reducido.

2.7. Mecanismo de transporte de las membranas o mecanismo de filtración

Los procesos de separación por membrana tienen una fuerza impulsora específica, dependiendo de la fuerza impulsora (gradientes en el potencial químico, potencial eléctrico y la presión hidrostática) {Li, 2015 #17} y el soluto a separar, estas categorías tienen métodos de separación (Abdullah et al., 2018). La Tabla 1 presenta los valores de las fuerzas impulsoras (presión) y tamaño de poros de acuerdo con los diferentes mecanismos de separación {Madhura, 2018 #18}.

Tabla 1. Valores de presión y tamaño de diámetro de los diferentes tipos de membranas de separación

Membranas	Presión (bar)	Tamaño de poro (nm)
Microfiltración	0.1-2	50-10000
Ultrafiltración	1-5	1-50
Nanofiltración	5-20	1
Ósmosis Inversa	10-100	No poroso

El efecto estérico, Donnan, dieléctrico y de transporte conforman el mecanismo de rechazo de las membranas de nanofiltración. De acuerdo con algunos estudios, el transporte de solutos neutros se produce por medio del mecanismo estérico (eliminación dependiente del tamaño) (Fig.4ab). Sin embargo, el efecto Donnan convencional demuestra cómo los equilibrios y el potencial de membrana se comunican entre las partículas cargadas y los límites de la membrana debido a la disociación de grupos ionizables tanto de la superficie de la membrana como de la estructura de los poros de la membrana. De acuerdo con las propiedades de los materiales usados durante el proceso de fabricación, los grupos ionizables pueden ser ácidos, básicos o una combinación de ambos. El pH del medio de trabajo es uno de los factores clave que influye en la disociación de los grupos ionizables sobre la superficie de la membrana. Esto es aplicable básicamente en la superficie de la membrana, que es de naturaleza anfótera, donde a un pH específico la membrana muestra un punto isoeléctrico. Otra característica importante de las membranas de nanofiltración es su débil capacidad de intercambio iónico. Por tal motivo, a veces se pueden observar pequeñas variaciones en los iones de carga de la membrana y se deben a la absorción de carga de la disolución en contacto. Esto puede provocar un cambio en la atracción o repulsión electrostática en función del entorno iónico localizado, el número de iones de valencia y la carga fija de la membrana. La naturaleza de la exclusión dieléctrica tiene dos hipótesis contrastantes, Fenómeno de "fuerzas de imagen" y el mecanismo de "barrera de energía de solvatación", que describe los mecanismos de exclusión dieléctrica. Estos dos mecanismos de exclusión son fenómenos dependientes de la carga, que aparecen debido al confinamiento espacial extremo y las escalas de nano-longitud que existen en la tecnología de separación por membranas. En una disolución, el disolvente ejerce una fuerza de arrastre para mover los solutos a través de la estructura de poros

confinados. El entorno local de estos poros confinados, es decir, la estructura afecta el movimiento de los solutos, lo que dificulta considerablemente el movimiento de los solutos. Tanto los elementos convectivos como los difusores pueden obstaculizar el movimiento y afectar el efecto de transporte general. Otra característica importante de las membranas de nanofiltración es su mecanismo de repulsión único basado en la carga, que facilita la separación de iones. Por lo tanto, esta tecnología es principalmente útil para reducir la dureza, la salinidad, el color, el olor y los iones de metales pesados del agua subterránea (Bhadra, Abdulkareem, & Al-Thani, 2019).

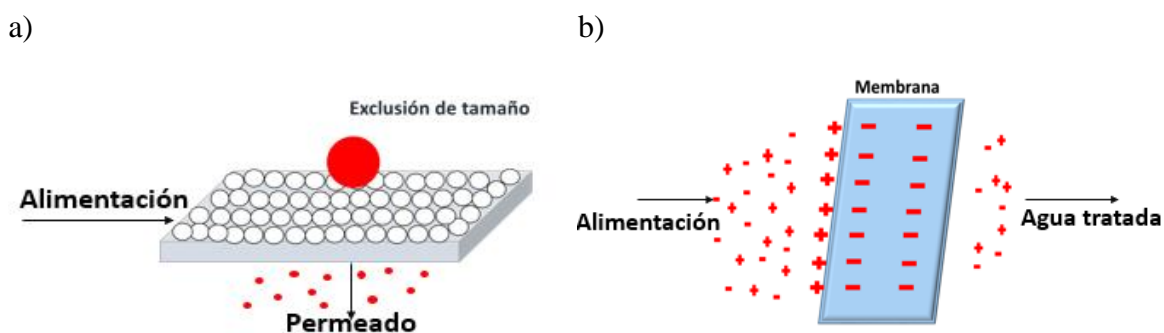


Figura 5. Mecanismos de Nanofiltración a) Efecto estérico y b) Mecanismo Donnan.

2.8. Métodos de preparación de membranas

Los procesos de fabricación de membranas dependen de diversos parámetros que se basan en el tipo de polímero y la estructura de la membrana que se desea obtener. Entre las técnicas de fabricación de membranas de nanofiltración utilizadas se encuentra: la inversión de fase, polimerización interfacial, y el electrohilado (Purkait et al., 2018).

2.8.1. Inversión de fase o separación de fase es un proceso donde una disolución polimérica homogénea pasa de un estado líquido (fundido) a uno sólido de manera controlada. Se utiliza normalmente para la producción de membranas de osmosis inversa anisotrópicas o isotrópicas y para su uso en microfiltración y ultrafiltración. Este proceso se desarrolla por diferentes técnicas, tales como: precipitación por evaporación, precipitación térmica de la

fase de vapor y precipitación por inmersión. La técnica más común para la producción de membranas comerciales es la precipitación por inmersión {Ismail, 2019 #46}.

2.8.2. Precipitación por inmersión. Esta técnica es la más empleada comercialmente para la obtención de las membranas (planas), debido a que se pueden utilizar diferentes tipos de polímeros {Hołda, 2015 #47} y se emplean disolventes y no disolventes con la finalidad de obtener la precipitación {Talukder, 2022 #49}. La técnica consiste en la inmersión de una película polimérica en una disolución de coagulación (precipitación), en el cual el componente primario es el disolvente. Después de la inmersión ocurre el agotamiento del disolvente en la película y una penetración baja del no solvente. La concentración del polímero en la interfase película-baño incrementa y por lo tanto ocurre la gelificación. Finalmente, una delgada y densa capa es formada para actuar como resistencia a la difusión externa del disolvente {Bărdacă Urducea, 2020 #48}. La separación de fases y la transferencia de masa influyen en la estructura de la membrana {Talukder, 2022 #49}.

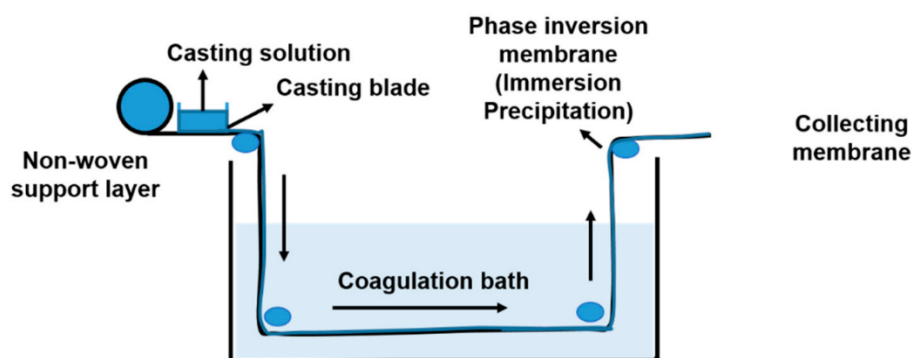


Figura 6. Método de Inversión de fase.

2.8.3. Precipitación por evaporación. La mezcla de solvente/no solvente se usa para disolver el polímero en tal caso. Es debido a la rápida tasa de vaporización del solvente que se evapora, dejando una composición más rica en polímeros. Con el tiempo, el polímero precipita y se forma una fina membrana encima {Talukder, 2022 #49}.



Figura 7. Precipitación térmica de la fase de vapor.

2.8.4. Separación de fases inducida por evaporación o fundición en seco. Es una técnica de bajo costo, la cual permite tener un control sobre la morfología de la película. Sin embargo, no ha sido tan estudiada. Se ha empleado en la fabricación de películas de porosidad simétrica y asimétrica. La separación de fases (líquido-líquido) se logra mediante la evaporación controlada (temperatura y humedad) del disolvente y el no disolvente de una disolución polimérica homogénea {Lee, 2021 #51}. El proceso consiste en preparar una disolución homogénea, primero disolviendo el polímero en una mezcla de disolvente y no disolvente, en donde el disolvente es el más volátil. La separación de fases ocurre cuando se evapora el disolvente y se produce la separación del disolvente-no disolvente del sistema polimérico. La estructura porosa puede ser controlada mediante la selección de la disoluciones poliméricas (disolvente-no disolvente) {Dong, 2021 #52}.

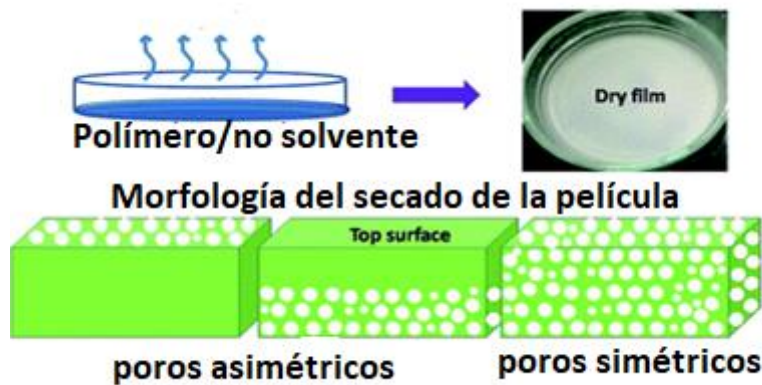


Figura 8. Proceso de separación de fases inducida por evaporación.

2.8.5. Polimerización interfacial. Esta técnica se utiliza para la producción de membranas de osmosis inversa y nanofiltración de compuesto de película delgada, por sus siglas en inglés (TFC) y es la técnica más empleada comercialmente. Este método consiste en la polimerización formada en la interfase de dos fases inmiscibles. De la polimerización interfacial se pueden obtener nanocápsulas, nanofibras y películas ultradelgadas. (Gohil & Choudhury, 2019; Purkait et al., 2018).

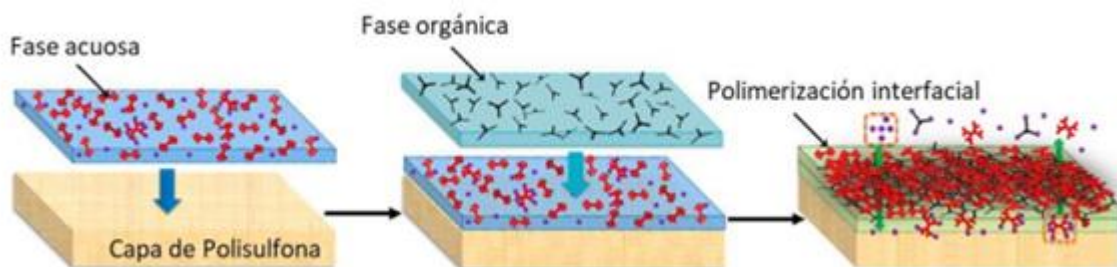


Figura 9. Proceso de polimerización interfacial.

2.8.6. Electrohilado

El uso del término "electrohilado" ha aumentado desde la década de 1990. Formhals patentó el proceso de electrohilado en 1934 el cual, demostró una configuración experimental para la generación de filamentos poliméricos utilizando fuerzas eléctricas. Es un método utilizado para la obtención de fibras de tamaño nanométrico y micrométrico. En la Figura 5 se muestra como está compuesto el equipo de electrohilado. Es un proceso relativamente sencillo,

directo y económico para fabricar una estera no tejida de fibras de polímero en comparación con los métodos convencionales, debido a que se puede realizar con mínima inversión y en el menor tiempo posible. Además, permite la conexión entre poros uniformes y porosidades por encima del 90%. También se obtienen fibras con diámetros alrededor de 40- 2000 nm. Estas fibras tienen propiedades físicas excepcionales (magnéticas, ópticas, eléctricas, mecánicas y térmicas) comparadas con las fibras de mayor tamaño.

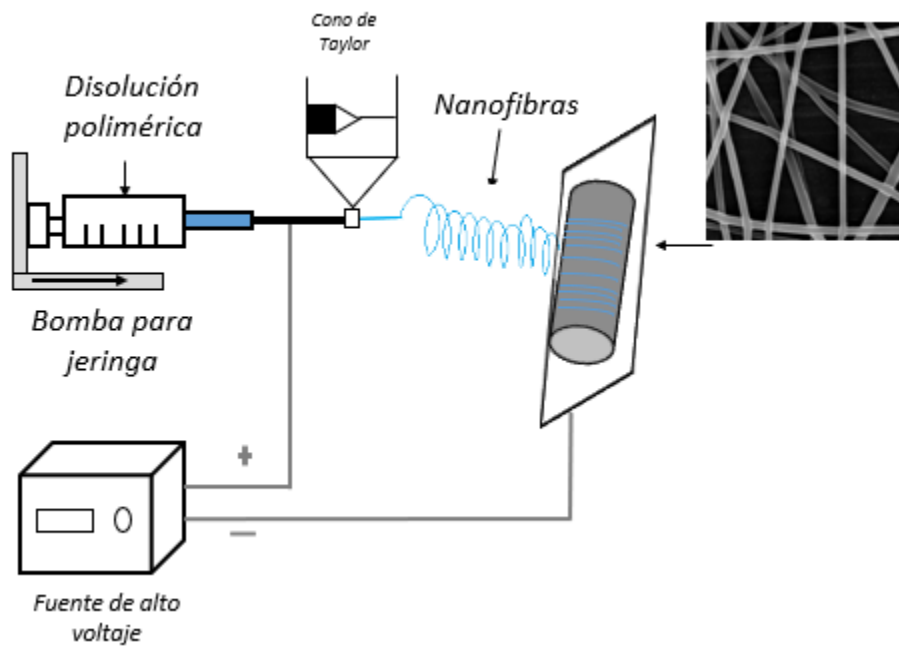


Figura 10. Representación de un equipo de electrohilado.

A diferencia del hilado convencional, en el cual las fuerzas reológicas, gravitacionales de inercia y aerodinámicas actúan sobre las fibras; en el electrohilado solo se utilizan fuerzas electrostáticas para generar fibras. Las fuerzas de cizallamiento se generan por la interacción de un campo electrostático aplicado con las cargas eléctricas transportadas por el chorro de polímero. Además, se aplica un alto voltaje (10-30 kV) {Behroozi, 2023 #19}, y en consecuencia un alto campo electrostático, a una disolución polimérica para generar nanofibras en un tiempo corto. Después un polímero fundido o disolución polimérica se mantiene en el extremo de un tubo capilar debido a su tensión superficial, cuando un campo electrostático introduce cargas en el líquido, estos iones cargados se mueven en respuesta al

campo aplicado hacia el colector que tiene polaridad opuesta, transfiriendo así las fuerzas de tracción a la disolución de polímero. En la punta del tubo capilar, la gota colgante toma forma hemisférica, generalmente conocida como un cono de Taylor en presencia de un campo electrostático. Cuando la intensidad del campo electrostático supera la tensión superficial de la disolución polimérica, un chorro emana del cono de Taylor, que viaja linealmente por una cierta distancia, llamada longitud del chorro, y luego experimenta un movimiento de látigo o movimiento de pirueta, que comúnmente se conoce como inestabilidad de flexión del chorro electrificado. La inestabilidad de flexión hace que las fibras sean muy largas (10 cm) {Cai, 2017 #20} y reduce el diámetro de la fibra de un tamaño de micra a un tamaño nanométrico. También con la inestabilidad de flexión, la evaporación del disolvente da como resultado la formación de un polímero cargado, fibra que se recoge como una red interconectada en el colector, colocada a cierta distancia del tubo capilar. Esta inestabilidad de flexión estira el chorro de disolución polimérica miles de veces más, experimentando deformación plástica y, por lo tanto, resulta en fibras ultradelgadas antes de llegar al colector. Algunas de las ventajas que presenta frente a otras técnicas de fabricación, son los parámetros de procesamiento los cuales pueden ser controlados; tales como, la composición, concentración y viscosidad de la disolución, intensidad del campo eléctrico, condiciones ambientales (humedad y velocidad de evaporación del disolvente) y orientación de recolección, etc. Se han generado membranas electrohiladas con un diámetro de fibra de 160–380 nm, las cuales pueden eliminar del agua más del 90% de las partículas del tamaño de micras y tener una velocidad de flujo muy alta (varias veces mayor que la membrana comercial a la misma presión aplicada)(Gohil & Choudhury, 2019). Mediante este método de fabricación se puede crear una estructura nanofibrosa, la cual es útil en la purificación del agua proporcionando de esta manera, un mayor rendimiento del flujo sin sacrificar la relación de rechazo de contaminantes. Las aplicaciones de membranas electrohiladas para la filtración de agua, han demostrado tener éxito en microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración(Asmatulu & Khan, 2019; R. Wang et al., 2012).

2.8.7. Parámetros del electrohilado

El electrohilado ha ganado un mayor debido a que se pueden obtener materiales nano y micrométricos. Sin embargo, la producción de nanomateriales (nanofibras) se ven afectados por muchos parámetros los cuales se clasifican como: operativos, tales como, el campo eléctrico, distancia aguja - colector, la velocidad de la disolución, el diámetro de la aguja, los parámetros de la disolución (concentración de polímero, viscosidad, disolvente y conductividad de la solución) y los parámetros ambientales (relatividad, humedad y temperatura). Todos estos parámetros tienen un considerable efecto directamente en la obtención de fibras electrohiladas lisas y sin perlas.

Voltaje. - El flujo de corriente desde una fuente de alimentación de alto voltaje (voltaje crítico) a una disolución a través de una aguja metálica hará que una gota esférica se deforme en un cono de Taylor y forme nanofibras ultradelgadas. Generalmente, un alto voltaje es beneficioso para el estiramiento de la fibra, aumentando la densidad de carga superficial del chorro y la reducción del diámetro de la fibra, esto se atribuye al estiramiento de la disolución polimérica en correlación con la repulsión de carga dentro del chorro de polímero. Sin embargo, un voltaje demasiado alto más allá del valor crítico reducirá la eficiencia de recolección de fibras y producirá la formación de perlas o nanofibras en perlas que se atribuyen a la disminución del tamaño del cono de Taylor y al aumento de la velocidad del chorro para el mismo caudal (Mishra, Militky, & Venkataraman, 2019).

Diámetro de la aguja. - Este parámetro define la morfología de las nanofibras electrohiladas. Aumentar el caudal por encima del valor crítico podría conducir a la formación de perlas. La tasa de flujo más allá de un valor crítico conduce no solo a un aumento en el tamaño de los poros y el diámetro de la fibra, sino también a la formación de perlas (debido al secado incompleto del chorro de nanofibras durante el vuelo entre la punta de la aguja y el colector).

La velocidad de flujo. - Se puede controlar ajustando la velocidad de la bomba de jeringa. Si la velocidad es demasiado lenta, se extenderá el período de electrohilado. Sin embargo, una velocidad demasiado rápida conducirá a un diámetro de fibra más grande o incluso a gotas grandes y caerá directamente sobre el colector. Además, la *distancia entre la aguja y el colector* afectará la solidificación y extensión del chorro. Una distancia demasiado corta no favorece la volatilización del disolvente, lo que da como resultado la adhesión entre fibras, aumenta el diámetro de la fibra y disminuye el rendimiento de la fibra. Con el aumento de la

distancia de giro, el chorro de giro tendrá más oportunidades de dividirse y el diámetro se reducirá significativamente.

Humedad relativa. - La baja humedad relativa acelerará la tasa de evaporación del disolvente en el chorro, que favorece la formación de fibras más delgadas.

Temperatura. - Este parámetro tiene dos efectos opuestos sobre el diámetro medio de las fibras. A mayor temperatura el disolvente se evaporará rápidamente, limitando un mayor estiramiento del chorro. Mientras que una baja temperatura reducirá la viscosidad de la disolución y facilitará la formación de fibras más delgadas.

La concentración de polímero. - A bajas concentraciones, el enredo de la cadena hace que el chorro sea inestable y el diámetro del chorro se contrae bajo la acción de la tensión superficial, lo que hace que la disolución forme perlas o fibras con perlas, es decir, la electricidad aplicada y la tensión superficial hacen que las cadenas de polímero enredadas se rompan en fragmentos antes de llegar al colector. Sin embargo, el electrohilado no se puede realizar si la concentración de la disolución es demasiado alta para formar un chorro de líquido. La forma más fácil de ajustar el diámetro de la fibra es ajustando la concentración del polímero durante el electrohilado

Conductividad. - Diversas investigaciones han demostrado que las disoluciones poliméricas aislantes son difíciles de electrohilar. Por lo tanto, se introducen algunos compuestos iónicos o sal para mejorar la conductividad de la disolución de polímero. Además, la volatilidad del disolvente determina la velocidad de solidificación del chorro y afecta la formación de la fibra.

Las nanofibras electrohiladas se ven afectadas por muchos parámetros y las fibras ideales se pueden obtener ajustando los parámetros de electrohilado razonablemente (Cui et al., 2020).

Capítulo 3.

Metodología

Capítulo 3. Metodología

En este capítulo se describen los métodos de síntesis y procedimientos para la obtención de las nanofibras híbridas compuestas de PES: CNC-GO, así como PES:CNC-rGOt mediante la técnica de electrohilado.

La metodología se dividió en 3 partes, la primera parte consiste en la extracción de la celulosa nanocrystalina, a partir de la obtención de la celulosa de la hoja de piña. La segunda parte es la síntesis del GO y posteriormente, la reducción térmica del GO y la tercera parte corresponde a la obtención de nanofibras electrohiladas.

3.1 Obtención de celulosa

La celulosa fue obtenida mediante el siguiente proceso. Como primer paso, se lavó y se secó la materia prima a 35°C en un horno, durante un día. Posteriormente, se cortó en tamaños pequeños aproximadamente de 3 a 5 cm, se trituro y también se tamizó utilizando una malla de 1 mm, y un molino analítico marca FOSS Cyclotec™ 293(Fareez et al., 2018; Kassim et al., 2019).



Figura 11. Proceso de extracción Soxhlet.

Después, se realizó una extracción de solubles por reflujo Soxhlet, utilizando una mezcla de etanol – agua como disolventes (1:4); estos disolventes, se colocaron dentro de una cámara de extracción del equipo Soxhlet, junto con 5 g de fibra previamente limpia y seca a una

temperatura de 78 °C durante 5 horas, con el objetivo de remover todos los componentes orgánicos solubles, como ceras, grasas y clorofila; los cuales, por medio de estos disolventes son extraídos por arrastre al pasar por la muestra durante cada reflujo (Alias & Zulkifly, 2017). Una vez terminado el tiempo de reflujo se puso a secar la muestra obtenida (3 g) durante 30 min a 60°C, para eliminar cualquier rastro de etanol en las fibras.

3.2. Eliminación de lignina o deslignificación

Las fibras obtenidas después de la extracción Soxhlet fueron tratadas con clorito de sodio (NaClO_2) para eliminar la lignina (deslignificación).

La Delignificación se realizó agregando 3 g de muestra (fibra) a una disolución de 150 mL de NaClO_2 al 2 % p/v a 65 °C con agitación magnética durante 4 horas (Fareez et al., 2018; Moreno et al., 2018). Al terminar el proceso, se realizaron lavados mediante filtración con agua destilada hasta eliminar todos los restos de NaClO_2 o hasta obtener un pH neutro.

Finalmente, se secó la muestra a 60 °C por un tiempo de 8 horas. Posteriormente, se realizó un tratamiento alcalino para la eliminación de hemicelulosa, ceras no deseadas, pectina y lignina que podrían haber quedado como residuo del paso anterior (delignificación). Se utilizó una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) al 2 % p/v de concentración a temperatura ambiente y se colocó la muestra en agitación constante, durante 4 horas. Al terminar el proceso la fibra se lavó con agua destilada por medio de filtración a vacío, hasta tener un pH neutro y, después se secó a 50 °C por 12 horas, obteniendo como producto final *celulosa* purificada químicamente (Moreno et al., 2018; Santos et al., 2013; Umaphathy & Gnanasambandam, 2018).

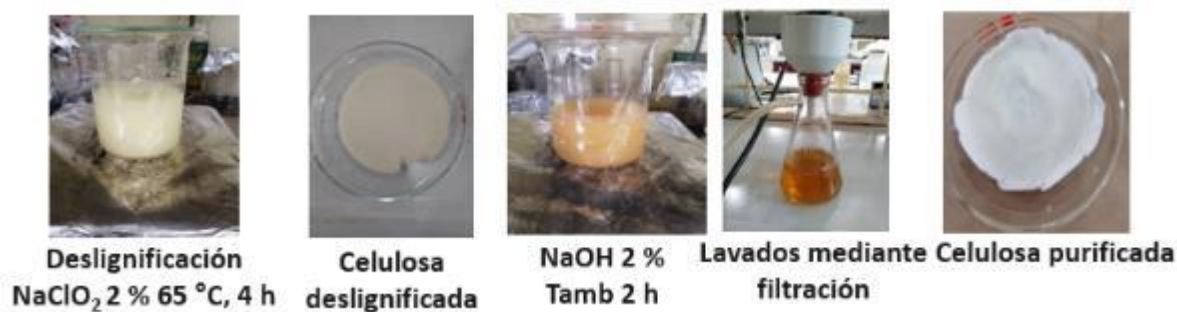


Figura 12. Proceso de deslignificación y tratamiento alcalino.

3.3. Aislamiento de celulosa nanocrystalina

Para aislar la CNC, se removió la celulosa amorfa por medio de una hidrólisis ácida con ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 45 % v/v (Figura 8).

El procedimiento consistió en colocar en un matraz Erlenmeyer una relación (1:5) fibra-disolución, con agitación magnética constante durante dos tiempos de reacción (30 y 60 min) a 45°C. Finalmente la reacción se detuvo adicionando agua fría ($T \approx 1^\circ C$). Posteriormente, se realizaron lavados con agua destilada y por centrifugación a una velocidad aproximada de 3325 rpm con ciclos de 25 min (Chu et al., 2020; Ma & Hsiao, 2018; Moradi et al., 2021; D. Zhang et al., 2018). El sobrenadante se retiró en cada ocasión y se conservó el sedimento. Este proceso fue repetido varias veces hasta diluir la concentración de H_2SO_4 residual (Macías-Almazán et al., 2020).

Una vez realizado el proceso de dilución del ácido sulfúrico, el sedimento obtenido de la centrifugación fue colocado en una membrana de diálisis; la cual tiene la función de separar los grupos sulfatos no reactivos, sales y azúcares solubles de bajo peso molecular formados durante la hidrólisis (migrando fuera de la membrana) (Moreno et al., 2018; Santos et al., 2013; Wahyuningsih, Iriani, & Fahma, 2016). Una vez terminado el proceso de diálisis, la CNC se encuentra aglomerada; por tal motivo, se empleó un equipo de ultrasonido marca BRANSON (40 kHz), para dispersar la CNC durante 30 minutos. Finalmente, la suspensión de CNC se almacenó alrededor de 4 °C (Santos et al., 2013).



Figura 13. Aislamiento de celulosa nanocrystalina.

3.4. Síntesis del óxido de grafeno (GO)

La síntesis del GO se realizó mediante el método de Hummers modificado, en el cual se ocuparon los siguientes reactivos: Permanganato de potasio (KMnO_4), grafito, ácido sulfúrico (H_2SO_4 98% Sigma- Aldrich), nitrato de Sodio (NaNO_3), ácido clorhídrico (HCl 5%), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 10%) y un baño de hielo.

Antes de iniciar la reacción se preparó un baño de hielo ($T \sim 1^\circ\text{C}$). Posteriormente, se colocó dentro un vaso de precipitado de 1 L; todo esto sobre una parrilla de agitación magnética.

Se agregaron 5 gramos de grafito y NaNO_3 en 115 mL de ácido sulfúrico (98 %), la mezcla se agito de 5 a 10 min y se procedió a agregar lentamente el KMnO_4 para evitar una reacción exotérmica violenta. Después, se mantuvo en agitación constante durante 2 h. Transcurridas las 2 h, la temperatura fue controlada a 35°C ; durante 30 min. Posteriormente, se agregó agua desionizada (138 mL) cuidadosamente y se mantuvo a 98°C .

Para finalizar la reacción se adicionó agua desionizada y 50 mL de H_2O_2 (10%), manteniendo una temperatura constante de 40°C durante 15 minutos.

La disolución obtenida se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 h para separar el ácido residual y conservar el precipitado. Por último, se realizaron lavados con HCl (5 %) y agua destilada, hasta alcanzar un pH neutro o pH cercano al del agua de lavado. Finalmente, el sedimento obtenido se secó por 12 h (70°C) hasta obtener los polvos (Maheshwari, Varshney, Deshpande, & Ghodke, 2023; W. Yang & Cao, 2022).

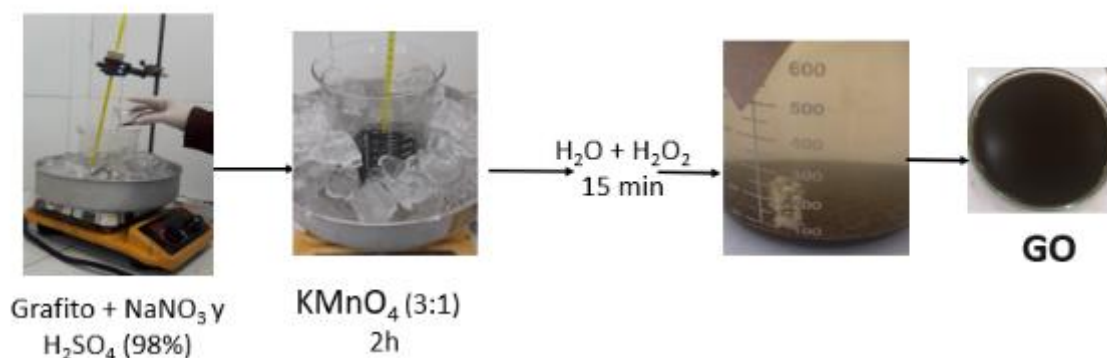


Figura 14. Representación gráfica del método Hummer's para la obtención del GO.

3.5. Síntesis de rGOt

La reducción del óxido de grafeno se llevó a cabo mediante tratamiento térmico. Primero, se pesaron 5 g de GO y se colocaron en una capsula de porcelana. Posteriormente, esta última se colocó en una mufla a 500 °C durante 2 h.

Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento térmico se comenzó a bajar la temperatura de la mufla, lentamente hasta alcanzar una temperatura ambiente. Finalmente se obtuvieron polvos color negro a diferencia del GO que se observaron con tono café oscuro (marrón)(López-Oyama et al., 2018).



Figura 15. Reducción del GO por tratamiento térmico.

3.6. Síntesis de nanofibras de PES: CNC-GO y PES:CNC-rGOt por electrohilado

Las nanofibras PES: CNC-GO y PES: CNC-rGOt se obtuvieron disolviendo el PES, CNC100_30 y las estructuras gráficas (GO y rGOt) en N, N-dimetilformamida (DMF). Se utilizó el DMF debido a que la celulosa no es soluble en la mayoría de los disolventes comunes.

Como primer paso se preparó el PES al 20 % p/p en DMF, posteriormente a esta disolución se le agregó el CNC en (0.5 %p) y finalmente se añadió 0.5 %p de GO y rGO, respectivamente. Después, la suspensión se dispersó mediante agitación magnética durante 24 horas a 50 °C, para obtener una dispersión homogénea. Se utilizó una aguja 22 G con una jeringa de 5 mL. Para las pruebas se tomaron 4 mL de disolución polimérica en la jeringa y se colocó en el equipo de electrohilado.

3.7. Parámetros de electrohilado

Se establecieron los parámetros de electrohilado, de acuerdo con la bibliografía(Ashori, Rafieyan, Kian, Jonoobi, & Rezaei Tavabe, 2019; Purnamasari et al., 2022) y conforme se hicieron pruebas se estableció de la siguiente manera: se aplicó un voltaje de 20 y 25 kV, la distancia entre la punta de la aguja y la placa colectora fue de 20 y 25 cm. La velocidad de la bomba de la jeringa entre 0.20 y 0.25 mL / h. Las fibras se colectaron durante un período de 3 hasta 24 horas; una vez obtenida la estera de fibra formada en el papel aluminio se retiró de la placa colectora y se almacenó en una bolsa de plástico sellada(Peres et al., 2019).

3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.8.1. Caracterización estructural por Difracción de rayos X

La difracción de rayos “X” es una técnica que permite identificar la estructura cristalina y el tamaño de cristalito de un determinado material, mediante un patrón de difracción (Smith et al., 2019). Por tal motivo, esta técnica se empleó para corroborar la presencia y estructura deseada de los materiales de refuerzo, en las nanofibras.

Los difractogramas del GO, rGOt, CNC y de las membranas híbridas fueron obtenidos mediante un difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 16) en un intervalo 2θ de 5 a 90° , con una radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) y un tamaño de paso de 0.02° . Las muestras GO, rGOt y CNC se midieron en polvos, mientras que las membranas híbridas en modo película, con la configuración Bragg Brentano por lo que no requirió de ninguna preparación extra.



Figura 16. Difractómetro Bruker D8 Advance (CICATA Unidad Altamira-IPN).

3.8.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB- AR)

Esta técnica consiste en la interacción de un haz de electrones de alta energía (hasta 50 keV) con los átomos de una muestra. Las señales generadas incluyen electrones secundarios, retrodispersados, electrones Auger, fotones de varias energías y rayos X característicos. En este estudio se utilizaron detectores de electrones secundarios, con una energía de 5 kV para el análisis morfológico por medio de MEB (Figura 17) de la CNC, GO, rGOt y membranas electrohiladas.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (CNMN-IPN).

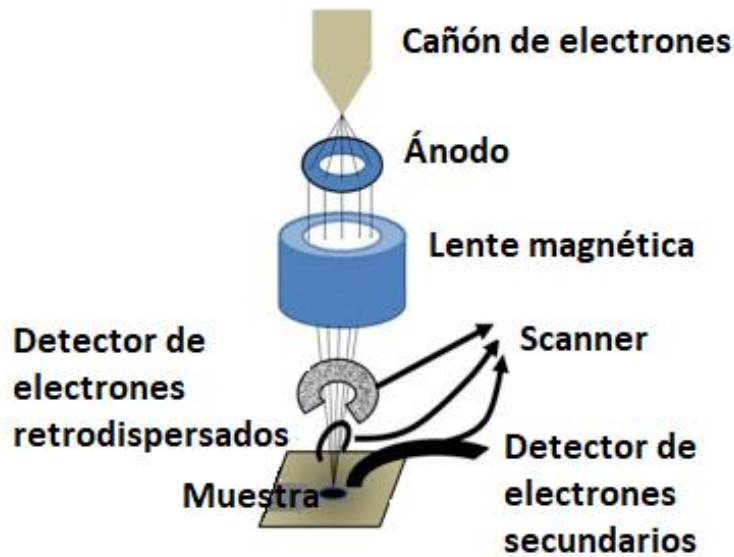


Figura 18. Componentes de microscopía electrónica de barrido (MEB){Singh, 2016 #21}.

3.8.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

Para evaluar las propiedades de degradación térmica de la celulosa, CNC y membranas PES:CNC-rGOt y PES:CNC-GO, se utilizó la técnica de ATG la cual, permite medir los cambios o pérdida de masa de la muestra que ocurren mientras varía su temperatura (t), mediante un programa (Santos et al., 2013).

El equipo empleado en este proyecto de tesis fue el SETARAM Instrumentation (Caluire, France), modelo LABSYS EVO (Figura 19). Se realizó una rampa de temperatura bajo una atmósfera de argón, desde 25 °C hasta 800 °C considerando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.



Figura 19. Analizador térmico Setaram Labsys-Evo, (CICATA Unidad Altamira-IPN).

3.8.4. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica FTIR se encarga de estudiar las interacciones entre la muestra y la radiación electromagnética. Debido a que cada molécula tiene asignada una huella digital, permite diferenciarla de otras moléculas. Por tal motivo, mediante esta técnica se pueden identificar los tipos de enlaces, grupos funcionales y las interacciones intermoleculares que componen la muestra {Fadlelmoula, 2022 #22}.

Las señales en el espectro IR de una muestra, están relacionadas con la excitación de los modos vibracionales de las moléculas de una muestra, asociadas con los enlaces químicos y grupos funcionales presentes en las moléculas (Moreno et al., 2018). Los modos vibraciones se dividen en estiramiento y flexión. Existen cuatro tipos de vibraciones de flexión: balanceo, tijera, meneo o torsión {Ojeda, 2012 #23}. Por lo tanto, esta técnica permite realizar un análisis estructural de compuestos químicos. La técnica FT-IR se utilizó en modo transmitancia para analizar celulosa, CNC, GO y rGOt; así como la estabilidad térmica que tienen las membranas electrohiladas, mediante el equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One (Figura 4); en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} . Para las membranas (películas) se utilizará el método de reflectancia total atenuada (ATR).



Figura 20. Equipo ATR-FTIR, Perkin Elmer, modelo Spectrum one (CICATA, Unidad Altamira-IPN).

3.8.5. Propiedades mecánicas (Nanoindentación)

Para determinar las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) de las membranas de PES, PES:CNC, PES:rGO, PES:GO, y las membranas híbridas se empleó la técnica de nanoindentación. El equipo utilizado fue un Nanoindentador NHT3[®] marca Anton Paar (Figura 21). El equipo permite realizar pruebas de caracterización a materiales como: películas, partículas, microdispositivos y multifásicos. El principio del equipo se basa en el método desarrollado por Oliver y Pharr{Wang, 2022 #24}. La dureza (H) y módulo de Young (EIT) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$H = \frac{P_m}{A_c} \quad (1)$$

$$EIT = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (2)$$

donde: P_m es la carga máxima, S representa la rigidez del material, β es la constante de la geometría del indentador y A_c es el área de contacto proyectada.

Además, en función del módulo de Young reducido y la relación de Poisson, el módulo de Young del material se puede definir como:

$$\frac{1}{EIT} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

donde: E_i = módulo de Young y ν_i es la relación de Poisson del indentador.

E y ν son el módulo de Young y la relación de Poisson de las muestras de las membranas híbridas electrohiladas, respectivamente.

Para realizar las ~ 8 mediciones por muestra, se recortaron las membranas electrohiladas en cuadros de 3 x 3 cm y se midieron desde el centro hasta el borde en forma de cruz. Se utilizó una relación de valor Poisson de $\nu_s = 0.35$. La relación de Poisson se refiere al grado en que un material se contrae transversalmente cuando se deforma axialmente (Soman et al., 2012).



Figura 21. Nanoindentador Anton Paar, NHT3, (CICATA- IPN Unidad Altamira).

3.8.6. Medición de ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto permiten obtener información sobre la humectabilidad de la superficie de las membranas, o cualquier material. La humectación es la capacidad que tiene un líquido para superficies límite con sólidos y, será mayor cuando es menor el ángulo de contacto ($< 90^\circ$) del líquido con el sólido (Dwivedi et al., 2017). Las medidas del ángulo de contacto se realizaron en modo estático con un tensiómetro óptico (Figura 22), utilizando el método de gota sésil. Este método consiste en depositar una gota de agua de aproximadamente 20 μl sobre la superficie de la membrana con ayuda de una jeringa. La medición se realizó en 4 puntos diferentes de cada muestra.

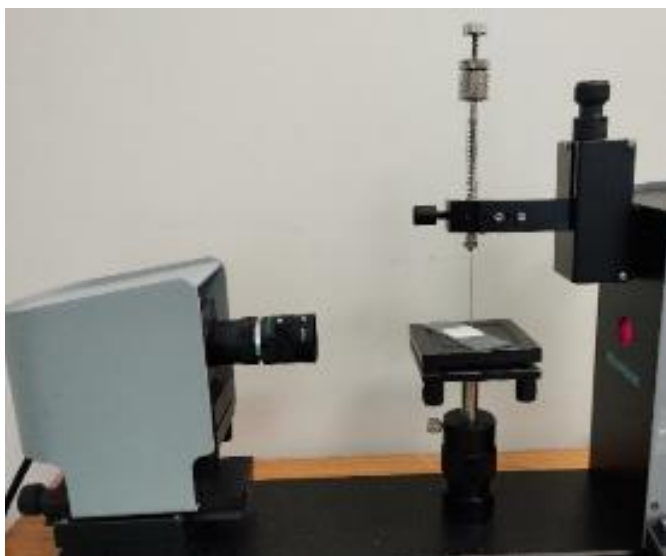


Figura 22. Tensiómetro óptico One Attension (ITCM).

3.8.7. Potencial Zeta

El potencial zeta de las membranas se mide para determinar la carga en la interfase membrana-disolución. Cuando se tiene un potencial zeta negativo indica que la superficie de la membrana está cargada negativamente, ocasionando la repulsión a especies negativas, tales como las bacterias Kucera, 2022 #54}. Además, el potencial zeta depende de ciertos factores como el pH y la composición química de la disolución.

El potencial zeta se determina mediante el potencial de transmisión. El potencial de flujo es un potencial eléctrico que se produce cuando la disolución electrolítica es conducida a través de un material poroso con un pH conocido y es medido mediante dos electrodos a diferentes presiones.

El potencial zeta de la superficie de las membranas se midió mediante un analizador de tamaño de partícula modelo Litesizer 500 (Anton Paar). Primero se preparó una disolución de KCl 1 mM y se agregó la membrana triturada en la disolución para generar el potencial de flujo y se colocó en una celda de medición con dos electrodos. Se utilizó HCl y NaOH 0.1 M para ajustar el pH de la disolución en un intervalo de 3.0 a 10.0 {Ismail, 2019 #53}. Las muestras se repitieron tres veces cada una a 25 °C.



Figura 23. Litesizer 500 (potencial zeta).

Capítulo 4.

Resultados y

discusión

4.1 Caracterización de las estructuras grafénicas

4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 24 muestra el patrón de difracción característico del grafito, el GO producido por el método Hummer's modificado y el patrón que corresponde al GO después de su reducción térmica.

Se observa en el difractograma del grafito, una señal aproximadamente en 26° correspondiente al plano (002), lo que indica el apilamiento de las hojas de grafeno antes de pasar por el proceso de oxidación y reducción, con una distancia interplanar de 3.39 ± 0.003 Å. El difractograma del GO presenta una señal alrededor de 10.35° correspondiente al plano (001), que comúnmente se relaciona con la distancia entre capas, con una distancia entre planos de 8.56 ± 0.01 Å; además, esta señal es atribuida a la presencia de grupos que contienen oxígeno en el borde de cada capa los cuales forman enlaces y se adhieren a las hojas de grafeno separando las capas rompiendo las fuerzas de atracción van der Waals {Feng, 2016 #64}. Después de la reducción térmica a 500°C , se observa una reducción de la cristalinidad a 10.35° , con un desplazamiento y disminución en la intensidad de 25 a 30° en la reflexión (002) del GO, por tal motivo las señales características del rGOt aparecen de 25 a 30° , que se ha atribuido tanto al grado de reducción como a la capa de grafeno obtenida durante el proceso de exfoliación(Le et al., 2018; J. Sun et al., 2020). La distancia interplanar es de 3.26 ± 0.03 Å. La disminución de la intensidad en la señal entre 25 y 30° se atribuye a la posible formación de nanolaminas de grafeno de varias capas. También, es atribuido al proceso de reducción relacionado con la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno para reformar la estructura de grafeno del enlace sp^2 con la apertura del anillo epóxido {Sibirian, 2018 #55}. Es decir, el apilamiento no ordenado de grafeno, por tal motivo, se observa una señal amorfa{Tuz Johra, 2014 #56}.

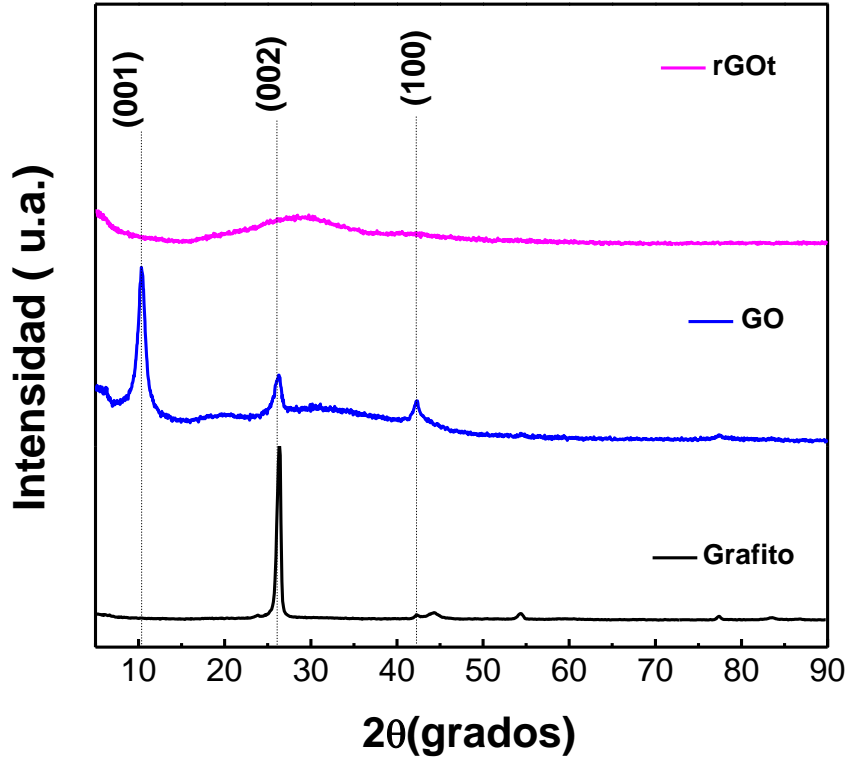


Figura 24. Difractograma de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a 500°C (rGOt).

4.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 25 se muestran los espectros de transmitancia infrarroja de grafito, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido térmicamente a 500°C (rGOt). Como primer dato se puede observar la señal limpia característica del grafito. Posteriormente, se observan bandas del GO en 1720, 1625, 1224 y 1062 cm^{-1} y una banda amplia alrededor de 3000 a 3500 cm^{-1} ; estas bandas presentan cambios significativos después del tratamiento térmico a 500°C. El espectro del GO, la banda en 1062 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento de los grupos epoxi (C-O-C). Después aparece una banda ubicada en 1625 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración de dominios grafiticos del esqueleto de carbono no oxidado (C = C). La vibración del estiramiento (C=O) que corresponde a los grupos carbonilo y carboxilo se

asigna en 1720 cm^{-1} , por último, se observa una banda amplia en el intervalo de 3000 a 3500 cm^{-1} la cual es atribuida al estiramiento de vibraciones asimétricas (O-H) de los grupos C-OH y agua. Por tal motivo, esta banda se ve reducida en el rGOt después del tratamiento térmico del GO, así como las demás bandas que pertenecen al GO (Muzyka, Kwoka, Smędowski, Díez, & Gryglewicz, 2017; Y.-p. Zhang, Xu, Sun, Li, & Pan, 2011).

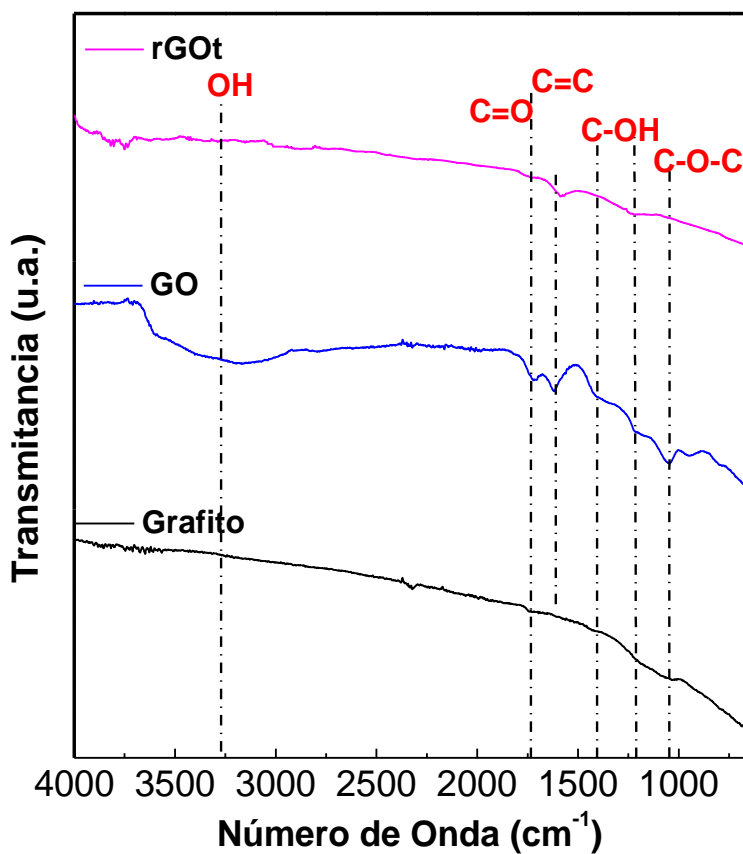


Figura 25. Espectro FT-IR ATR de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a 500°C (rGOt).

4.2 Caracterización de la celulosa

4.2.1. Difracción de rayos X de las fibras después de la deslignificación y tratamiento alcalino.

Se muestran los patrones de difracción de las fibras de celulosa después de la delignificación y del tratamiento alcalino. Se obtuvieron los patrones de difracción típicos de materiales semicristalinos con una amplia señal amorfa y una cristalina. En la Fig. 26a, de acuerdo con la carta cristalográfica PDF#056-1719 y PDF#056-1718, las señales que se muestran corresponden a la celulosa tipo I α y I β , verificado por la presencia de las señales a 15.2° (plano 1 0 1), 17° (plano 10 $\bar{1}$), 21° (plano 0 2 1), 23° (plano 0 0 2) y 34° (plano 0 0 4). Mientras que la señal de 22.7 ° 2 θ está asociado con el plano cristalográfico (200) de la celulosa I β , es decir la señal en el plano (200). Esta última señal se vuelve más estrecha e incrementa después de la deslignificación y tratamiento alcalino. Además, el índice de cristalinidad (Tabla 1) calculado mediante la ecuación de Segal (Ec.1) fue mayor para la muestra piña_NaOH con 65.7%, comparada con la muestra de las fibras de celulosa después de la delignificación (39.5%), atribuido a la eliminación de los componentes amorfos de la celulosa durante la deslignificación y tratamiento alcalino (Santos et al., 2013). Después de la hidrólisis ácida, se observaron los planos (0-11), (110) y (-114) a 15.4°, 22.5° y 34.6°, correspondientes a la fase triclinica de la celulosa I α y I β de acuerdo con la carta PDF 056-1718 y 17-19, como se observa en la Figura 26b. Las señales de las muestras CNC50_30, CNC50_60 y CNC100_30 coincidieron con las obtenidas después de los tratamientos a las fibras de celulosa, ya que la hidrólisis ácida se realizó a la misma fuente de celulosa. La recristalización de la región cristalina, debido a la hidrólisis conduce a un aumento en el dominio cristalino. Debido a que ocurre la eliminación de los componentes amorfos (hemicelulosa y lignina) presentes en la celulosa (Neenu et al., 2022).

El índice de cristalinidad de las muestras CNC50_30, CNC50_60 y CNC100_30 obtenidas a 45 °C y diferentes condiciones de hidrólisis se muestra en la Tabla 2. Se encontró que el IC de las muestras CNC es mayor en comparación con las fibras después de la deslignificación y tratamiento alcalino, debido a la disolución de los materiales amorfos (hemicelulosa y lignina). Por lo tanto, se proyectaron cristales altamente ordenados (Kusmono, Listyanda,

Wildan, & Ilman, 2020). Sin embargo, la muestra CNC50_30 presento el menor índice de cristalinidad. Seguido de la muestra 50_60 con mayor tiempo de reacción a una relación (1:50). Esto se atribuyó al tiempo de hidrólisis (30 min) y disolución (1:50). El tiempo de hidrólisis es un parámetro importante, ya que si se tiene un tiempo corto no se podrá remover completamente las regiones amorfas y con un tiempo largo disminuye el rendimiento (B. Sun et al., 2016). Mientras que la cantidad de ácido utilizada en relación con la masa, es una de las principales consideraciones que afectan la eficiencia de la hidrólisis(Almashhadani, Leh, Chan, Lee, & Goh, 2022).

Es importante mencionar que la cristalinidad de la celulosa tiene un papel importante en este proyecto, ya que de esta depende la capacidad de refuerzo y la resistencia mecánica (dureza) para emplearse en diversas aplicaciones(Naduparambath et al., 2018).

Por otro lado, el tamaño de cristal se calculó usando la ecuación de Scherrer y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2. 3.29 ± 0.03 , 3.21 ± 0.03 y 3.54 ± 0.04 nm, para la muestra CNC100_30, CNC50_60 y CNC50_30 respectivamente. Los resultados no se vieron afectados por los parámetros de hidrólisis, ya que se observó una diferencia insignificante entre estos. Debido a que, mediante los parámetros establecidos de hidrólisis, ocurre la desintegración de las moléculas de celulosa en fragmentos más pequeños desintegrando la región amorfa, mientras que, la parte cristalina queda intacta [25](Neenu et al., 2022).

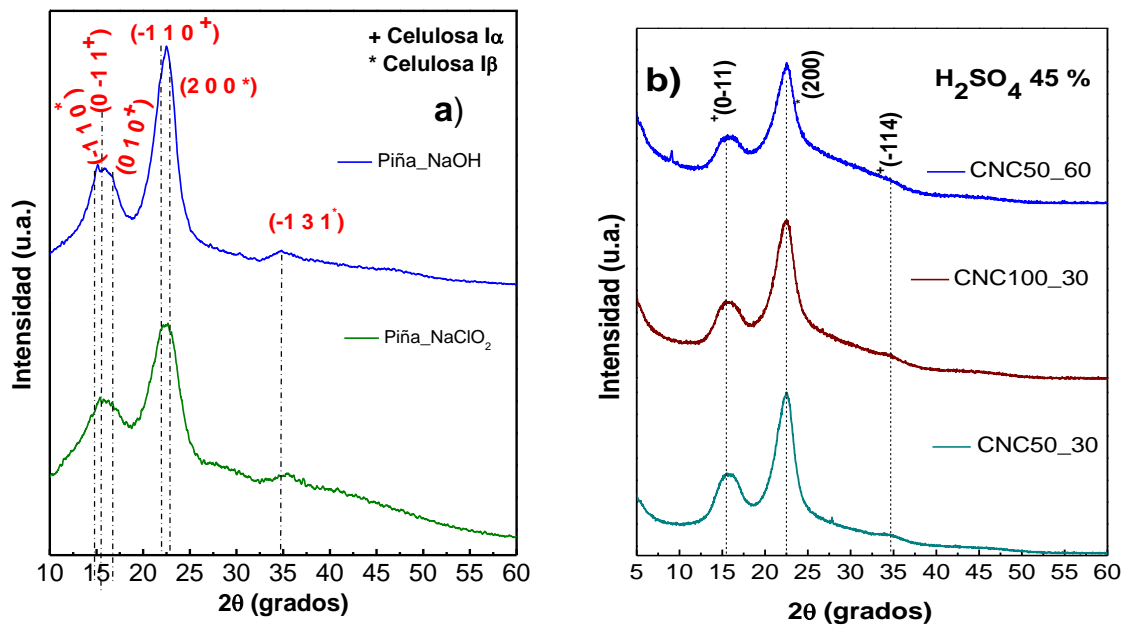


Figura 26. Difractograma de la celulosa después de a) tratamiento alcalino (NaOH 2%) y deslignificación (NaClO₂ 2%), b) hidrólisis ácida (H₂SO₄).

Tabla 2. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Ic (%)
Piña NaClO ₂	2.85 ± 0.04	39.55
Piña NaOH	3.43 ± 0.06	65.69

Tabla 3. Tamaño de cristalito e índice de cristalinidad

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)	Ic (%)
CNC50_60	3.21 ± 0.03	72.03
CNC50_30	3.54 ± 0.04	53.34
CNC100_30	3.29 ± 0.03	72.55

La celulosa puede tener diferentes formas cristalinas. La celulosa I es la celulosa obtenida de fuentes naturales. También, es metaestable y puede convertirse en celulosa II o III(M. Aboamera, Mohamed, Salama, Khattab, & Osman, 2017). Debido a que la celulosa es polimorfa (I-IV), se realizaron deconvoluciones a todas las muestras, empleando el método gaussiano (Figura 27 a-e). En todas las deconvoluciones se observó la celulosa I α y I β , igual que en los difractogramas, ya que como se mencionó la celulosa I se obtiene de fuentes naturales, como en este caso se obtuvo de la hoja de la planta de piña. Por otra parte, la celulosa II es termodinámicamente la más estable y se puede obtener a través de regeneración química o mercerización de la celulosa natural(Alarcón-Moyano et al., 2023). La mercerización es tratamiento con NaOH en donde las microfibrillas de la celulosa I absorben el NaOH sobre su superficie no cristalina, en conjunto con la interdifusión de las cadenas, lavado y secado producen la celulosa II(PÉrez & Samain, 2010). Por tal motivo también se observó la presencia de la celulosa II en las muestras después del tratamiento alcalino.

En el caso de las muestras de CNC, después de la hidrólisis ácida, se conservó el plano (1 0 2) correspondiente a la celulosa II, atribuido a la conversión de celulosa I a Celulosa II, considerado como irreversible(Gong, Li, Xu, Xiang, & Mo, 2017). Sin embargo, el plano (1 0 0) no se encontró después del tratamiento de hidrólisis, probablemente se degradó durante el tiempo de hidrólisis ácida, de acuerdo con lo reportado por Xing(Xing, Gu, Zhang, Tu, & Hu, 2018).

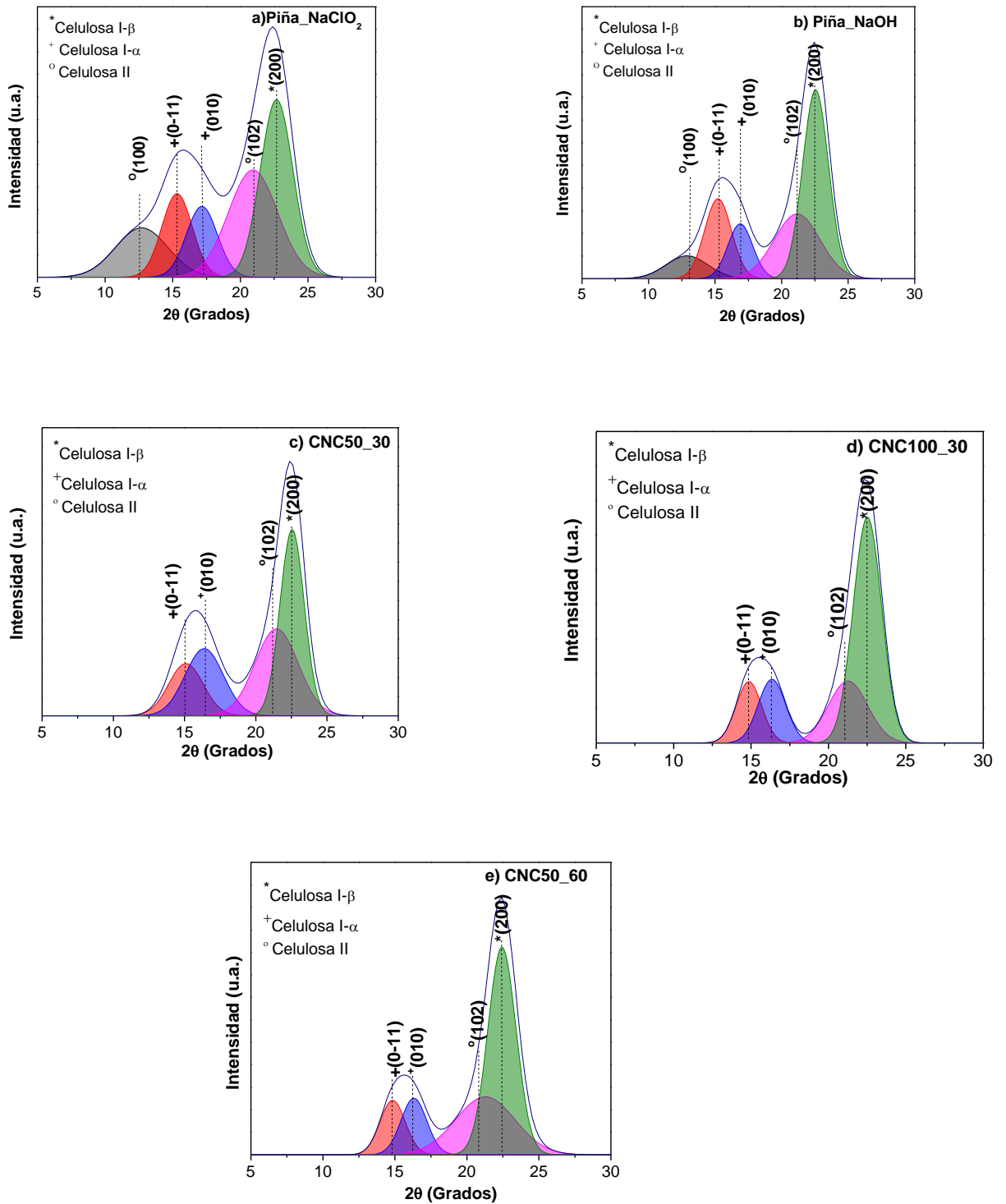


Figura 27. Deconvolución usando el método gaussiano para identificar las fases de la celulosa y determinar el índice de cristalinidad de a) piña_NaClO₂, b) Tratamiento alcalino, c) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 30 min, d) CNC aislada con una relación 1:100 a durante 30 min, e) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 60 min.

4.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la celulosa después de tratamiento alcalino.

La Figura 28 muestra los espectros FTIR de la celulosa después de la deslignificación y tratamiento alcalino para corroborar la remoción de los grupos funcionales presentes en la lignina y hemicelulosa.

La banda ancha de 3000 a 3700 representa la vibración de estiramiento O-H asociado a los grupos OH en las moléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina. Por tal motivo, después de la deslignificación y del tratamiento alcalino; se observa una reducción en esta banda (Moreno et al., 2018).

También las bandas en el intervalo de 2840 a 2925, corresponden al estiramiento de CH alifático saturado asociado con la lignina. La lignina contiene grupos funcionales metoxi (CH). La reducción de esta banda después del tratamiento alcalino demuestra una correcta eliminación de los componentes de la lignina (Abdul Rahman, Chieng, Ibrahim, & Abdul Rahman, 2017; Moreno et al., 2018).

La banda de 1730-1735 es asignada a la vibración del estiramiento C=O que se atribuye al enlace éster (del grupo carboxilo) de la hemicelulosa residual y lignina, esta banda disminuye su absorbancia después del tratamiento con NaOH, debido a la remoción de la lignina y hemicelulosa.

A 1630-1640 se observa la vibración del enlace OH de absorción de agua en los componentes de la celulosa como la hemicelulosa, por tal motivo se observa una disminución después del tratamiento alcalino. La banda de absorción de vibración por flexión (-CH₂) de los enlaces β-glicosídicos alrededor de 1430, la banda 1052 y 897 son característicos de la celulosa tipo I por lo cual no se observan cambios. La absorción alrededor de 1313-1360 asociado a los grupos alcohol de la celulosa.

Se observa, también una disminución de la banda en 1245 después del tratamiento alcalino, asociada a la vibración de estiramiento del anillo de benceno, y C = C vibración de estiramiento, de la lignina. Corroborando un tratamiento efectivo con la eliminación de los materiales lignocelulósicos.

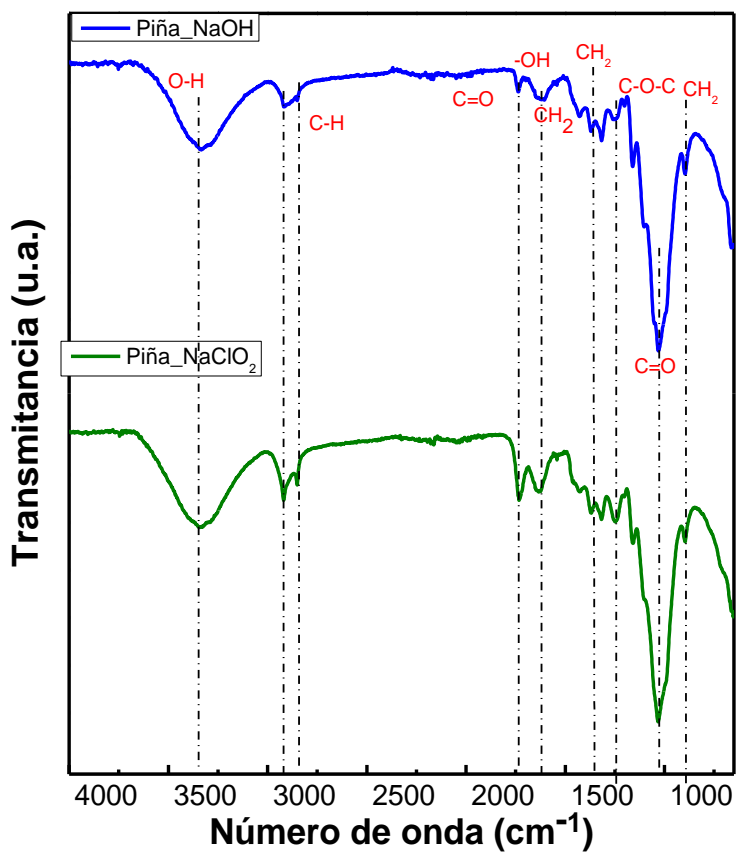


Figura 28. Espectro FTIR de la celulosa después del tratamiento alcalino (NaOH 2%) y deslignificación (NaClO₂ 2%).

4.3. Caracterización de la Celulosa nanocrystalina (CNC)

4.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la CNC.

Los espectros FTIR de la celulosa tratada después de la hidrólisis ácida se muestran en la Fig. 29. De igual manera que en la Fig. 12 se presenta la banda entre 3200 y 3500 cm^{-1} la cual está relacionada con el estiramiento O-H de la estructura de celulosa (Asem et al., 2021). Las bandas alrededor de 2900, 1732 y 1260 cm^{-1} están relacionadas con los grupos funcionales de la hemicelulosa y lignina, por lo que desaparecen o disminuyen después de la hidrólisis ácida, debido a que con este tratamiento se desintegran las regiones amorfas de la celulosa, sin afectar las regiones cristalinas (Dalli, Uprety, Samavi, Singh, & Rakshit, 2018).

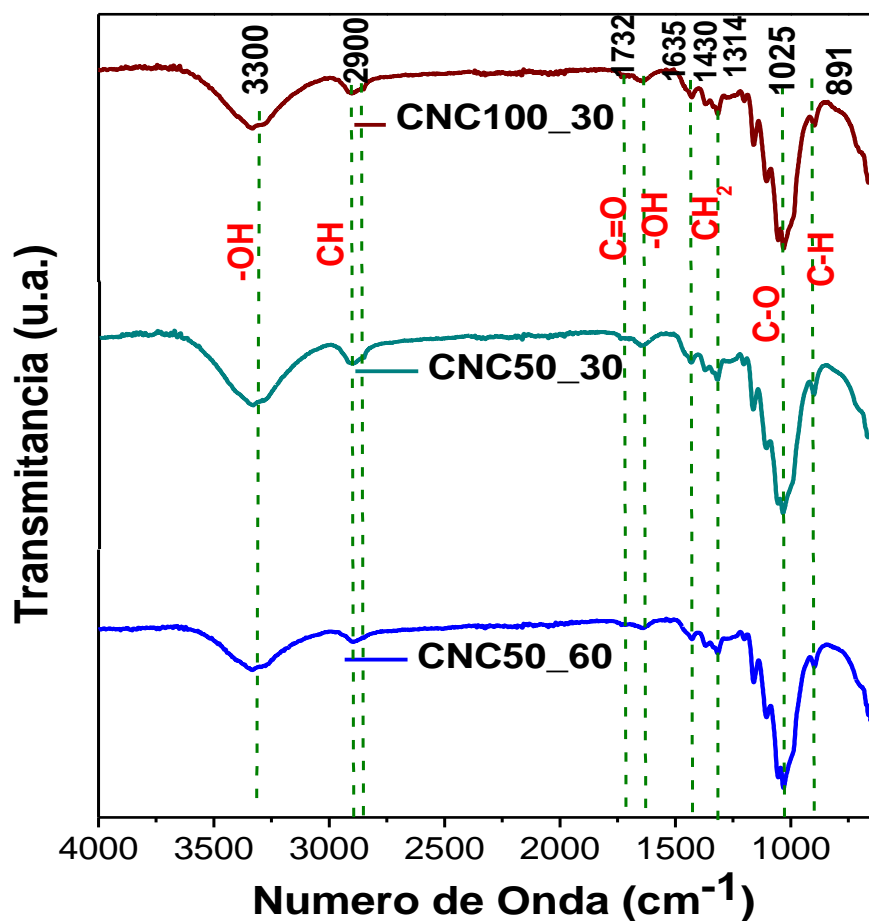


Fig. 29. Espectro FTIR de la CNC a diferentes condiciones de hidrólisis.

4.3.2. Análisis termogravimétrico de la CNC

Los resultados obtenidos por medio del análisis termogravimétrico (TGA) se muestran en la Fig.30 a-c y corresponden a la celulosa después de una hidrólisis ácida al 45 % a 45 °C durante 30 min a) y 60 min. También, se varió la relación fibra: disolución (1:50 y 1:100) para evaluar los posibles cambios en las propiedades de la celulosa nanocristalina. En todos los termogramas se observa una pérdida de peso por debajo de los 100 °C, atribuida a la evaporación de la humedad absorbida en la superficie de la CNC (Pinheiro et al., 2019). Las temperaturas de descomposición iniciales fueron de 225, 219 y 225 °C para CNC50_30, CNC50_60 y CNC100_30, respectivamente. Mediante la primera derivada del análisis termogravimétrico (DTG) obtenida mediante las curvas de TGA se identificó la temperatura en la que presentó su principal pérdida de peso (Alarcón-Moyano et al., 2023), la cual se observó por picos exotérmicos entre 200 y 350 °C correspondiente a la degradación de la hemicelulosa y lignina. Es decir todas las muestras presentaron un proceso de pirolisis de un solo paso (Seta et al., 2020). La segunda etapa de degradación ocurrió alrededor de 450 °C. En esta etapa ocurre el rompimiento de los enlaces químicos y la cadena de celulosa, produciendo la despolimerización y descomposición de celulosa nanocristalina (Ali, Hasan, & Negi, 2022). Entre CNC50_30 y CNC100_30 no existe una diferencia significativa en la temperatura inicial de descomposición, ya que es el mismo tiempo de hidrólisis, pero diferente relación fibra: disolución y aunque ha sido poco estudiada esta relación se considera que influye en la eficiencia de la hidrólisis. Sin embargo, está relacionada con otros factores como la temperatura y tiempo de reacción (Almashhadani et al., 2022).

Respecto a CNC50_60 existe una diferencia con las muestras antes mencionadas, ya que es ligeramente menor la temperatura de descomposición (219 °C) atribuido a que, de acuerdo con otros trabajos la hidrólisis con ácido sulfúrico ocasiona una disminución de la estabilidad térmica de la celulosa nanocristalina obtenida. Debido a que la incorporación de grupos sulfato en la superficie de la celulosa tiene un efecto catalítico durante el proceso de degradación térmica (Almashhadani et al., 2022; Fitriani et al., 2021). Por tal motivo, al incrementar el tiempo se cree que la muestra probablemente presentó un alto contenido de grupos sulfato comparado con CNC50_30 y CNC100_30 y se obtuvo una disminución de la temperatura de descomposición.

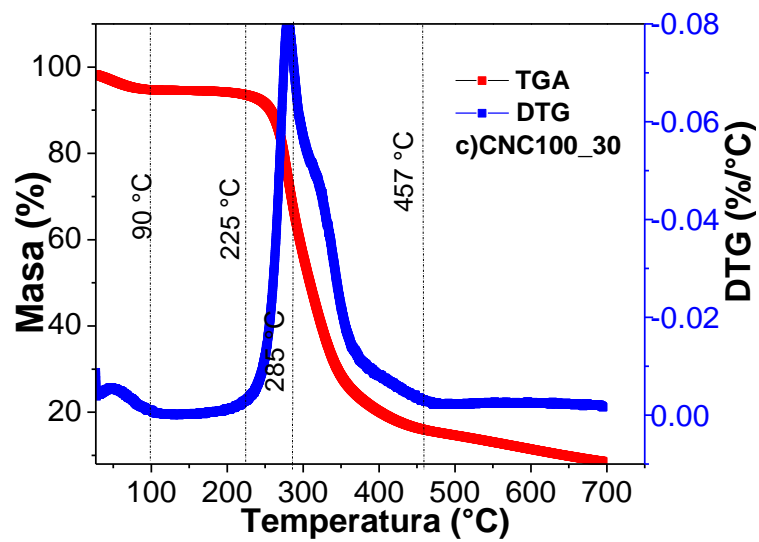
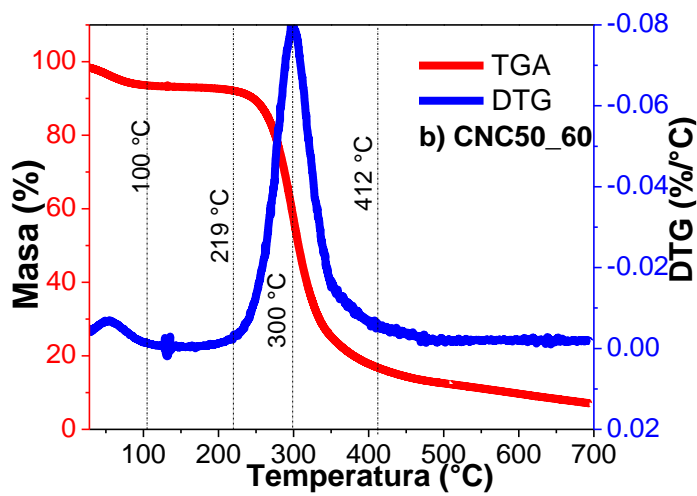
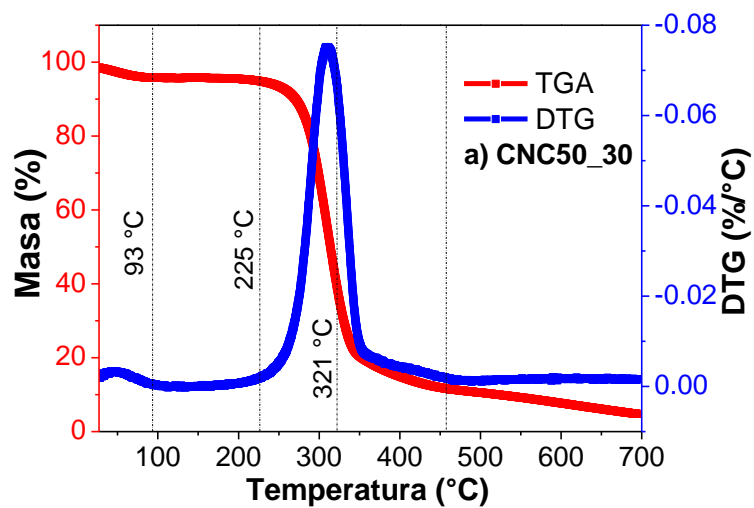


Figura 30a-c. Termogramas de TGA de CNC a) CNC50_30, b) CNC50_60 y CNC100_30.

4.3.3. Análisis morfológico de la CNC

La morfología de la celulosa y CNC se evaluaron mediante SEM. El diámetro de las fibras de celulosa y CNC se midieron con el software Image J utilizando las micrografías SEM. Se realizaron alrededor de 300 mediciones. Los histogramas obtenidos del software se presentan la Figura 31 a- d, respectivamente. Como se muestra en la Figura 14a el diámetro de las fibras de celulosa es de a $5.16 \mu\text{m}$. Mientras que el diámetro de las fibras después de la hidrólisis ácida proporcione un ligero aumento en el diámetro de la CNC (Fig. 31 a-d).

En la Fig. 31a se presentan las fibras de la celulosa después del tratamiento alcalino, las cuales exhibieron una morfología de tipo varilla. Además, se observó la separación de las fibras compactas en fibras individuales mediante solubilización de materiales amorfos (lignina y hemicelulosa)(Hachaichi, Kouini, Kian, Asim, & Jawaid, 2021).

Por otra parte, las muestras CNC presentaron una morfología del mismo tipo (varilla) con diferentes tamaños de diámetro de las fibras, debido a sus condiciones de hidrólisis. En el caso de las muestras CNC_5030 y CNC100_30, las fibras tienen diámetros de $6.56 \mu\text{m} \pm 0.05$ y $6.72 \mu\text{m} \pm 0.14$, respectivamente. Mientras que, la muestra CNC50_60 mostro un diámetro ligeramente menor ($6.15 \mu\text{m} \pm 0.02$), atribuido a un mayor tiempo de hidrólisis, permitiendo la eliminación de los componentes amorfos y dando lugar a los nanocristales de celulosa(Aziz, Zubair, & Saleem, 2021).

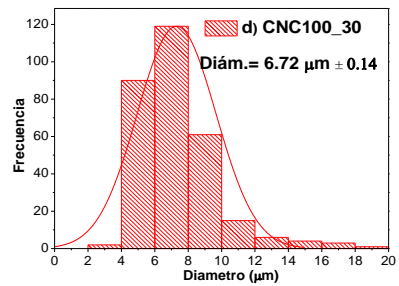
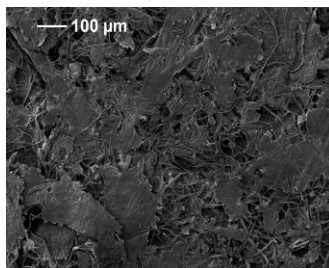
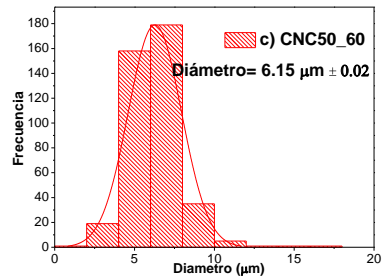
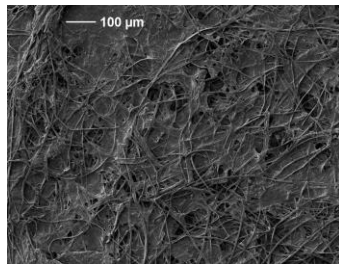
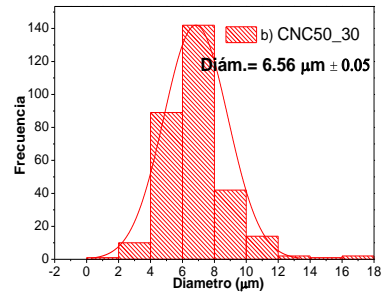
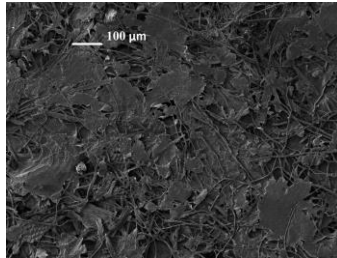
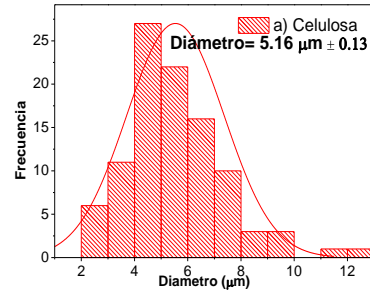
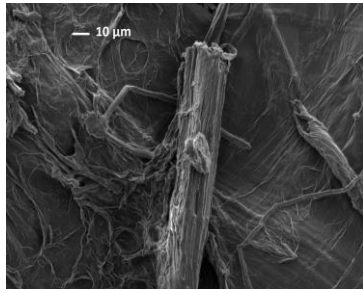


Figura 31a-d. Micrografías y análisis de distribución de tamaños de fibras de celulosa antes y después de la hidrólisis ácida.

4.4. Caracterización de membranas electrohiladas

4.4.1. Difracción de rayos X del Polietersulfona

Se prepararon membranas de PES puro al 20 % de aproximadamente 0.4 mm de espesor y se realizó DRX para comparar con las membranas híbridas de PES: CNC-GO y PES: CNC-rGOt. Esta técnica permite conocer la estructura cristalográfica de los materiales {Raja, 2022 #26}. En la Fig. 32 se muestra el difractograma obtenido de la membrana de PES en el cual se observa una señal a $2\theta = 18.25^\circ$ que es similar a los reportados para el PES puro. La amplia señal es característica de los materiales amorfos (Khayet & García-Payo, 2009; X. Wu et al., 2018).

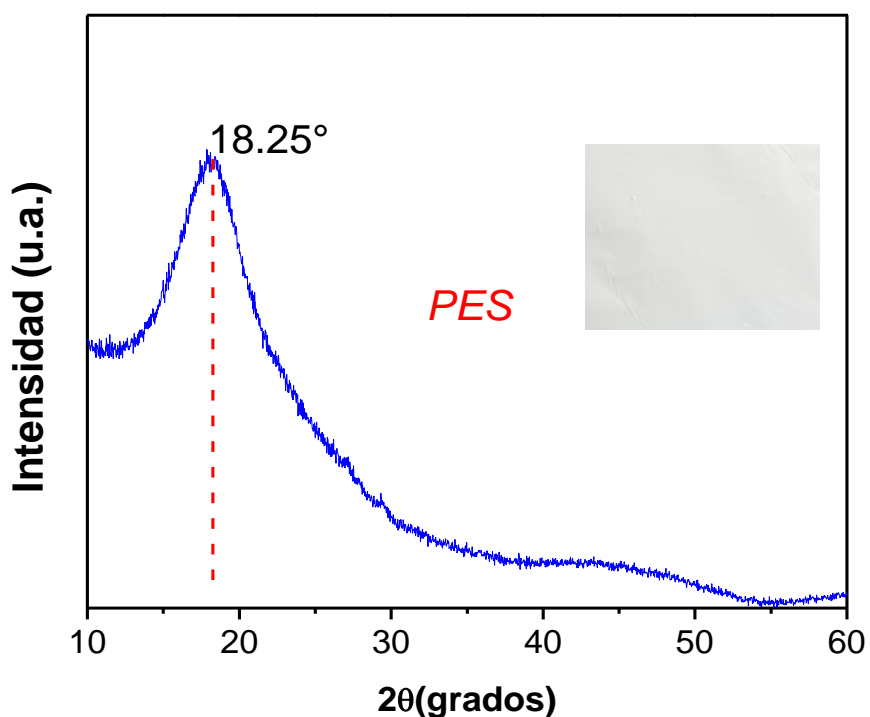


Fig.32. Difractograma del PES al 20%.

4.4.2. Estabilidad térmica de las membranas electrohiladas

La estabilidad térmica de las membranas (Fig.33 a-d) se midió por medio de análisis termogravimétrico a una temperatura de 25 a 700 °C y 10 °C/min en una atmosfera de nitrógeno. Esta técnica proporciona información acerca de la capacidad del material para resistir el calor y conocer las etapas de degradación de la muestra {Ramadhani, 2022 #65}. Se evaluaron las propiedades térmicas de las membranas puras de PES y las membranas híbridas. Para estudiar el efecto de la CNC, GO y rGOt en la estabilidad térmica del PES, se realizaron caracterizaciones de TGA, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. La Fig. 33a muestra los termogramas TGA/DTG de la pérdida de peso de la membrana polimérica de PES en función de la temperatura. La curva presentó una primera etapa de pérdida de peso entre 100 y 200 °C correspondiente a la evaporación de las moléculas de agua o a la evaporación de las moléculas del disolvente atrapadas en el material poroso(Abdul Mannan, Mukhtar, Shima Shaharun, Roslee Othman, & Murugesan, 2016; Ahmadijokani, Ahmadipouya, Molavi, & Arjmand, 2019). Después, se observó la segunda etapa de pérdida de masa relacionada con la temperatura de descomposición del PES, antes de la degradación completa de la membrana. La temperatura inicial de descomposición fue de 450 °C(Hadi, Karimi-Sabet, Nikkho, & Dastbaz, 2021), debido a la descomposición de los grupos del ácido sulfónico(Rahaman, Mukherjee, & Sarkhel, 2016).

La degradación del PES se produjo alrededor de los 560 °C, observándose la mayor pérdida de peso(Ismail, Ismail, Mustafa, Zulhairun, & Nordin, 2016). El grupo sulfonilo del esqueleto del éter de arilo es el que confiere una alta resistencia térmica de las membranas de PES(V. B, Mohanty, & Nayak, 2022).

En el caso de la figura 33b, se esperaba observar dos pasos de descomposición relacionados con descomposición de las cadenas celulósicas de la CNC y como segundo paso, la descomposición de las cadenas de PES{Lessan, 2020 #35}. Sin embargo, la muestra PES:CNC presentó un solo paso de degradación, la cual corresponde a la mayor pérdida de masa a 600 °C. Además, la adición de solo 0.5 % de CNC mejoró la estabilidad térmica {Li, 2021 #36}. En algunos casos el incremento del porcentaje adición de CNC disminuye la temperatura de descomposición de la membrana híbrida, atribuido a la interacción de los grupos hidroxilo de la CNC y los grupos funcionales del PES, que forman enlaces de

hidrógeno {Zhang, 2018 #39}. Por lo tanto, la interacción PES:CNC permitió ligeramente una mayor temperatura de descomposición debido al 0.5 % de adición de CNC.

En la Fig 33c se muestra la curva de TGA de la membrana PES:GO al agregar 0.5 % de GO en base al peso del polímero. La temperatura de descomposición es de 450 °C y de degradación de 560 °C. Es notorio el ligero incremento de la temperatura de degradación de 560 a 600 °C, al agregar 0.5% de GO. Esto es atribuido a la buena interacción y dispersión del GO en la matriz polimérica del PES. El PES tiene grupos sulfona los cuales interactúan con el GO mediante sus grupos funcionales OH y COOH, mejorando de esta manera las propiedades físicas de la membrana híbrida {Aditya Kiran, 2016 #40} En la Fig. 33d se mostró que, al incorporar las estructuras grafénicas mejoró la temperatura de degradación de la membrana híbrida de 25 a 597 °C. Al comparar con la membrana PES:GO, la membrana PES:rGOt (Fig. 33d) presenta ligeramente una menor temperatura de degradación, esto puede ser derivado a la inestabilidad de las muestras que son muy livianas. Finalmente, se observa la temperatura de descomposición del carbono del rGOt, alrededor de los 700 °C Huang, 2014 #37}.

Por otro lado, también las membranas híbridas compuestas fueron evaluadas mediante análisis termogravimétrico para conocer el efecto de la CNC y estructuras grafénicas en la matriz polimérica, además, de comparar contra el polímero puro de PES. En la Fig. 33e se muestra la curva de TGA y la primera derivada de la curva de TGA de las membranas híbridas de PES:CNC_GO.

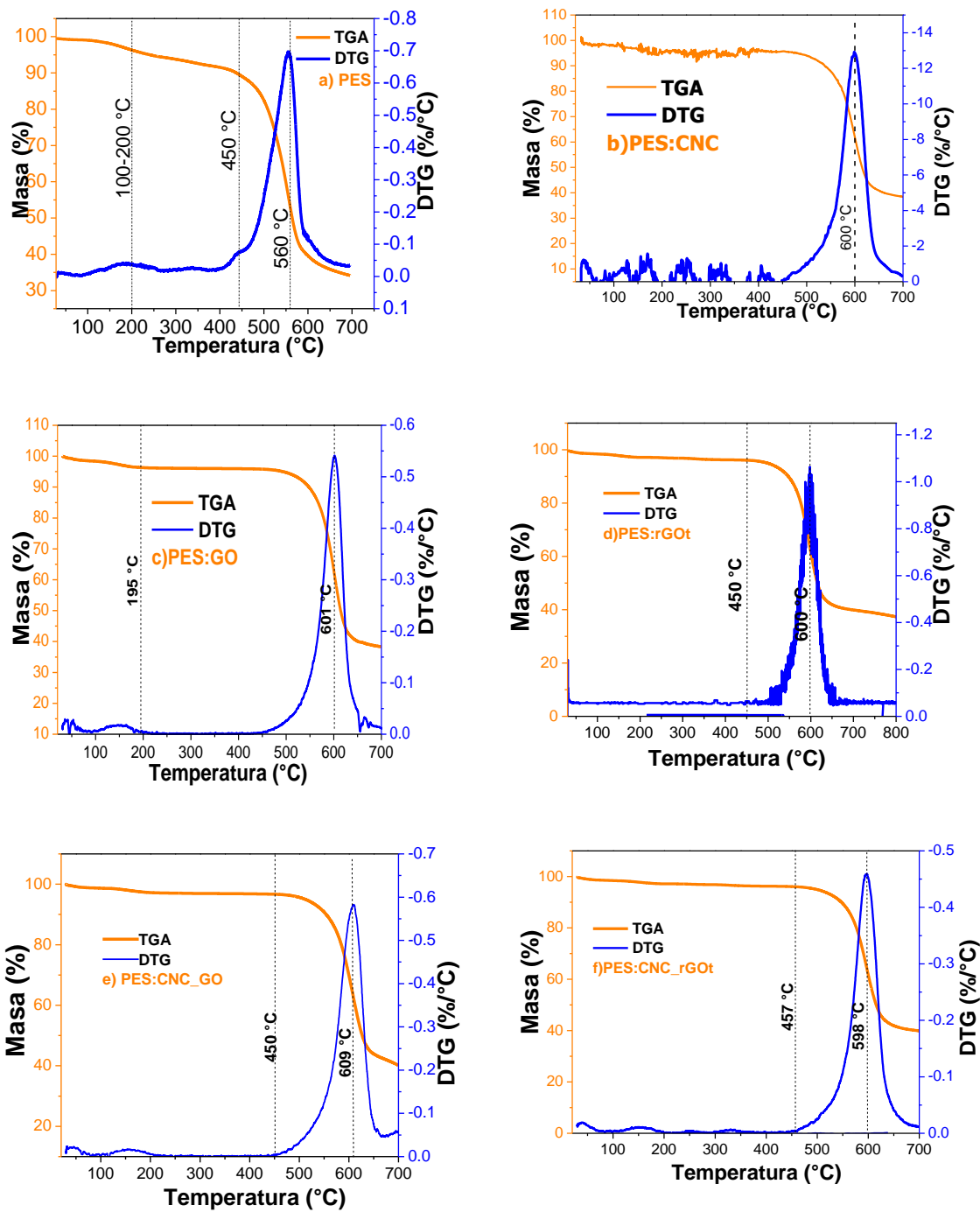


Fig.33 a-f. Termograma TGA/DTG de la membrana pura de PES y membranas híbridas electrohiladas.

Los resultados mostraron un ligero incremento en la temperatura de degradación de las membranas híbridas, comparado con la membrana de PES puro, con un incremento de 560 a 609 °C. Además, al comparar con todas las membranas híbridas también presentó la mayor temperatura de degradación térmica. Esto puede ser atribuido al conjunto de propiedades de los tres materiales utilizados. La descomposición de los materiales de carbono se puede observar comúnmente antes de los 700 °C, además la alta temperatura de degradación del PES en conjunto con la miscibilidad del GO mejoraron la interacción del PES, CNC y GO mejorando la temperatura de degradación de la membrana {Makowski, 2019 #38}.

Con respecto a las membranas híbridas de PES:CNC_rGOt, se observó un incrementó en la temperatura de degradación comparado con la membrana pura de PES. En la Fig. 33f se muestra la curva de TGA de las membranas PES:CNC_rGOt, en donde se presentan dos pérdidas de masa correspondientes a la descomposición de los grupos funcionales que contienen oxígeno aun presentes en el rGOt. Mientras, que una segunda pérdida corresponde a la degradación completa de los materiales de carbono que componen la membrana híbrida. En comparación con la adición del GO, se puede discernir que los dos materiales muestran una estabilidad térmica a partir de los 200 °C. Sin embargo algunos investigadores reportan que la reducción de los grupos funcionales de oxígeno mejora la estabilidad térmica del material {Makowski, 2019 #38}.

4.4.3. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las membranas electrohiladas híbridas

Los espectros ATR-FTIR se emplearon para evaluar los posibles cambios de la membrana con la incorporación de la CNC y las estructuras grafénicas (GO y rGOt). Se muestran los espectros de PES puro, PES_CNC, PES_rGOt, PES_GO, PES:CNC-rGOt y PES:CNC-GO. Como se muestra en la Fig. 34, los espectros de las membranas electrohiladas, muestran las bandas características del PES. La pequeña banda alrededor de 3000 cm^{-1} se identifica la vibración de estiramiento de CH del anillo de benceno. La banda de absorción en 1578 , 1490 y 1482 cm^{-1} referente a la vibración de estiramiento C=C del anillo de benceno (Ren et al., 2022). Mientras que, las bandas de vibración específicos correspondientes al grupo sulfona (O=S=O) de $-\text{SO}_3\text{H}$ se observan en 1225 y 1072 cm^{-1} y en 1151 - 1103 cm^{-1} respectivamente (Eskitoros-Togay, Bulbul, Cinar, Sahin, & Dilsiz, 2023). Las bandas de vibración del enlace C-S y C-H se encuentran en 689 cm^{-1} , y 800 cm^{-1} (Sandoval-Olvera et al., 2017). Así como la banda a 1325 cm^{-1} característica del éter de arilo (Kusworo, Kumoro, Aryanti, & Utomo, 2021).

Posteriormente, al incorporar la CNC100_30 al PES se observa una ligera banda alrededor de 3000 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico C-H de la CNC (Balcik-Canbolat & Van der Bruggen, 2020). Sin embargo, esta banda también se encuentra presente en el PES, por lo que puede no ser distinguida. También, al incorporar las estructuras grafénicas, se esperaba observar un cambio en las bandas de absorción de los espectros de las membranas electrohiladas, que indicara la formación de un enlace entre el PES-GO y el PES-rGOt (Makhetha & Moutloali, 2018).

Los espectros FTIR de las membranas electrohiladas mostraron una banda a 1736 cm^{-1} al incorporar las estructuras grafénicas, correspondiente al modo de estiramiento del enlace C=O del grupo COOH (Safarpour, Najjarizad-Peyvasti, Khataee, & Karimi, 2022).

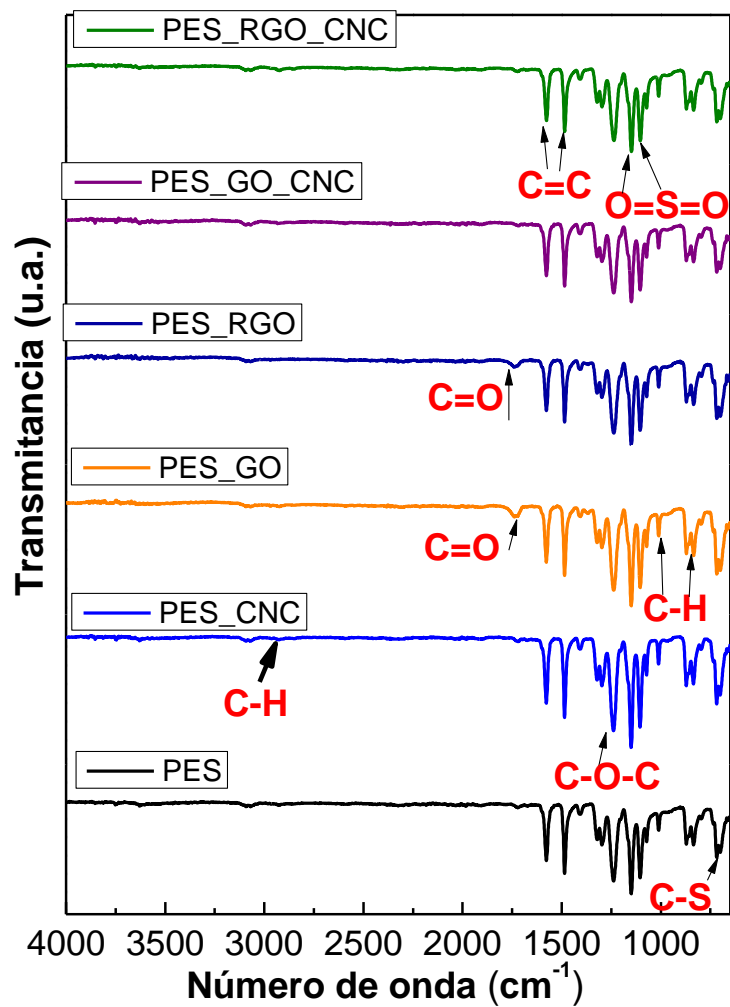


Fig. 34. Espectros FTIR de las membranas híbridas.

4.4.4. Análisis morfológico de las fibras electrohiladas de PES por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

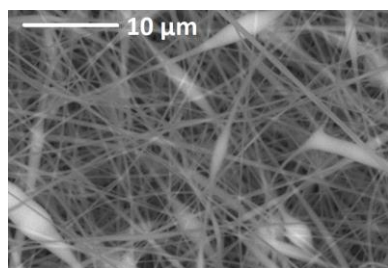
La morfología de las fibras de PES híbridas se determinó mediante MEB. El análisis de MEB de las fibras electrohiladas de PES, PES: CNC, PES:GO, PES:rGOt, PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt se muestra en la Figura 35,36, 37, 38, 39 y 40. Para obtenerlas se utilizó un voltaje de 15, 20 y 25 kV, una velocidad de flujo entre (0.20-0.30 mL/h) y una distancia entre la punta de la aguja al colector de 20 cm a 25 cm(Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros de fibras electrohiladas obtenidas por electrohilado.

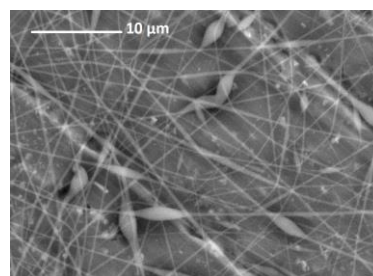
VOLTAJE (KV)	Distancia (cm)	Flujo (mL/h)
15	20	0.3
20	25	0.2
25		

En la Figura 35 se observan las fibras de PES obtenidas a diferente voltaje (15-30 kV) y velocidad de flujo (0.20-0.30 mL/h) y se puede ver que las fibras están orientadas al azar y forman redes interconectadas. También, la mayoría mostro fibras con esferas. Las fibras de PES, realizadas a 25 kV y 0.20 mL/h presentaron menos esferas. Es bien conocido que, el voltaje influye en la formación de las fibras. Cuando se aumenta el voltaje, aumentan las fuerzas de repulsión electrostáticas en el fluido y, por lo tanto, se genera un mejor estiramiento de las fibras(Bhardwaj & Kundu, 2010), debido a la producción de una mayor fuerza repulsiva electrostática sobre el chorro de fluido(Okutan, Terzi, & Altay, 2014; Rivero, Rosagaray, Fuertes, Palacio, & Rodríguez, 2020).Sin embargo, se ha reportado que un alto voltaje conduce a la rápida evaporación del disolvente, generando la formación de perlas(Sener, Altay, & Lokumcu Altay, 2011). Los resultados mostraron que al variar el voltaje se continuó con la presencia de esferas o beads en las fibras de PES, es decir, el voltaje no afecto significativamente la morfología de las fibras. Afecto en conjunto con otros factores

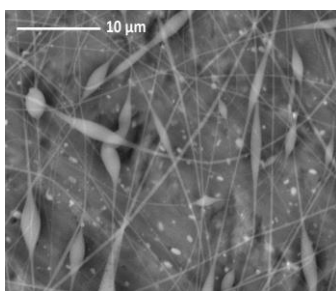
que deben considerarse tales como, el tipo de disolvente, concentración de la disolución polimérica y la distancia de la punta al colector. Entre estos factores, el disolvente se encarga de disolver el polímero y de llevar el polímero disuelto al colector(Gonzales, Yañez, Morón, & Salvatierra, 2020; Li & Xia, 2004). Una disolución dieléctrica genera fibras libres de beads y tamaños pequeños de diámetro. Por lo tanto, así como el voltaje, se varió flujo de salida, ya que el disolvente tiene tiempo para su evaporación, lo que evita la formación de esferas. Sin embargo, los altos caudales producen la formación de fibras con cuentas, debido a la evaporación incompleta del disolvente al llegar al colector (Haider, Haider, & Kang, 2018). Los resultados demostraron que los parámetros establecidos (0.20 mL/h, 25 Kv), son los mejores para la formación de fibras híbridas. Por lo que se procedió a la incorporación de 0.5% de CNC100_30 para realizar las membranas electrohiladas de PES:CNC.



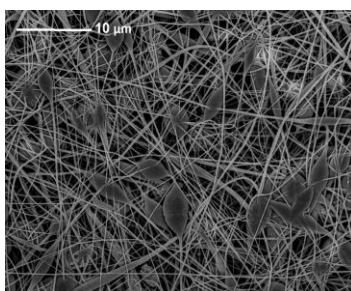
20 cm_0.30_15kV



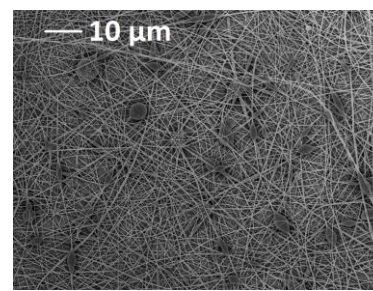
20 cm_0.25_15kV



20kV_0.30mL/h_20cm



20kV_0.25mL/h_20cm



20kV_0.20mL/h_20cm

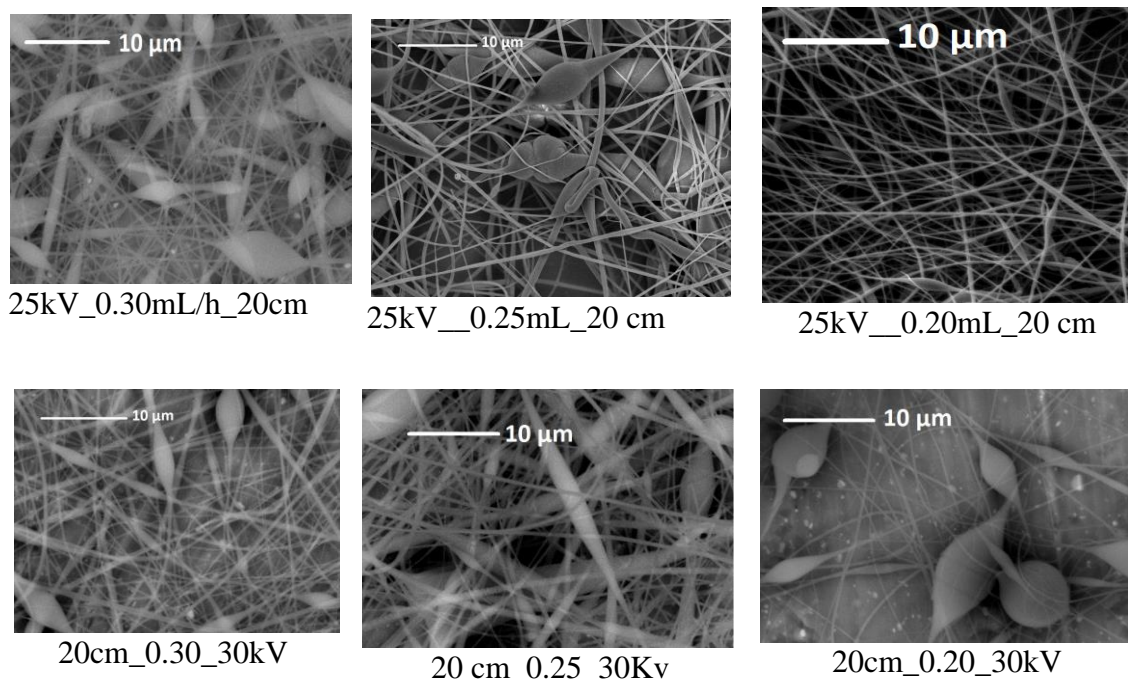


Figura 35. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES al 20 %

En la Figura 36 se muestran las imágenes de MEB de las membranas electrohiladas. Estas nanofibras presentaron una superficie lisa con algunas perlas o esferas, en especial en el caso de muestra b). La presencia de esferas puede deberse a que a esa velocidad de flujo y voltaje (0.20 mL/h, 20 kV), no fueron los necesarios para lograr el estiramiento de las fibras. La muestra con menos esferas fue la obtenida a 0.20 mL/h y 25 kV. Probablemente se debe al mayor voltaje aplicado, en conjunto con la conductividad de la CNC, derivada de la carga negativa del sulfato de los grupos éster en la superficie de la CNC (Peresin, Habibi, Zoppe, Pawlak, & Rojas, 2010), lo cual creó un mejor estiramiento de las fibras y con una velocidad de flujo. Ya que, es bien conocido que a mayor conductividad se obtienen fibras sin cuentas y más uniformes (Ashori et al., 2019). También, la conductividad eléctrica, la viscosidad de las disoluciones de hilado son parámetros importantes para controlar el diámetro de la fibra. La viscosidad está relacionada con los enredos de cadena entre cadenas poliméricas necesarios para estabilizar el chorro (Awad, Haghghat Mamaghani, Boluk, & Hashisho, 2021) (Haider et al., 2018). Sin embargo, en este trabajo únicamente se variaron el flujo,

voltaje y distancia, los cuales fueron suficientes para obtener fibras deseadas.

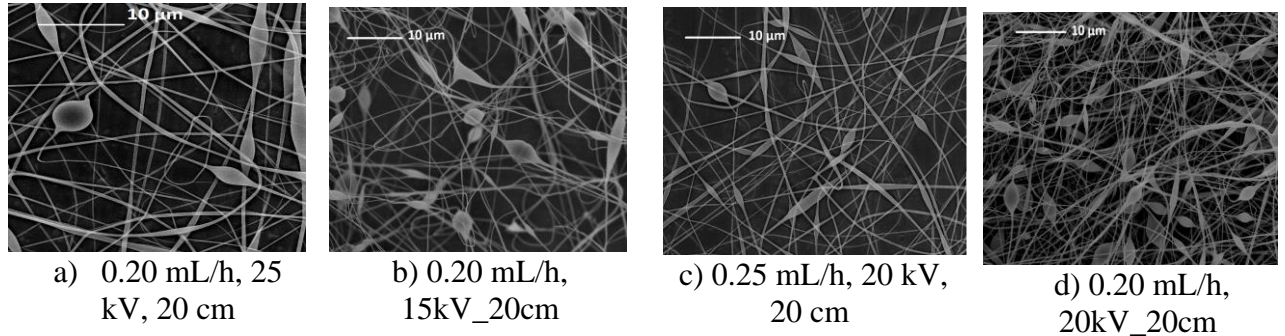


Figura 36. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES: CNC.

Una vez obtenidas las nanofibras PES: CNC más uniformes, se procedió a realizar las fibras PES:GO y PES:rGOt (Fig. 37 y 38) con la incorporación de 0.5 % p/p de GO y rGOt, respectivamente. Con la finalidad de observar si existía algún cambio en las fibras de PES al incorporar las estructuras grafénicas, se varió la velocidad de flujo de 0.20 a 0.25 mL/h y se observó la formación de fibras con esferas a una mayor velocidad de flujo aplicado.

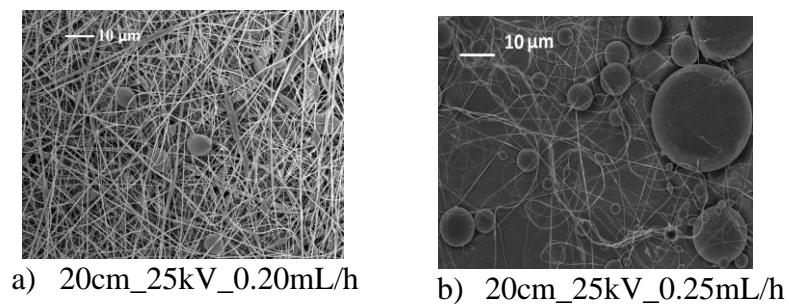
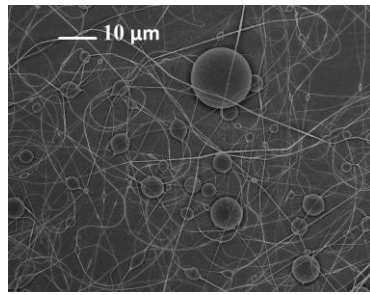
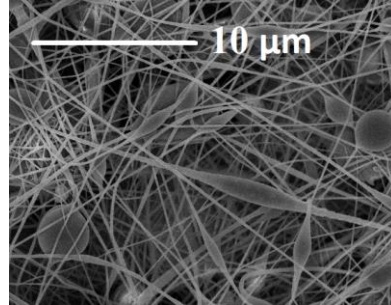


Figura 37. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES/GO al 20 %.



a) 20 cm_25kV_0.25 mL/h



b) 20 cm_25kV_0.20 mL/h

Figura 38. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES/rGOt al 20 %

Es probable que existe un incremento en la viscosidad de la disolución de electrohilado, al incorporar el GO y rGOt al PES, lo cual evita el estiramiento del chorro electrohilado, de acuerdo con lo reportado por Wang y col.(2022)(Q. Wang et al., 2022).

Cuando se tiene una baja viscosidad, se tiene menor enredos de cadena debido a la mayor cantidad de moléculas de disolvente, por lo que la tensión superficial tendrá un efecto mayor en el chorro de electrohilado generando esferas en las fibras(Mohammad Ali Zadeh, Keyanpour-Rad, & Ebadzadeh, 2014). Por el contrario, cuando se tiene una viscosidad alta, los enredos de cadena polimérica aumentan y la carga en el chorro permite un estiramiento completo. Sin embargo, cuando existe una viscosidad demasiado alta, por encima del valor crítico, es casi imposible de realizar las fibras, debido a la dificultad de formación del chorro para electrohilar (Cho et al., 2020).

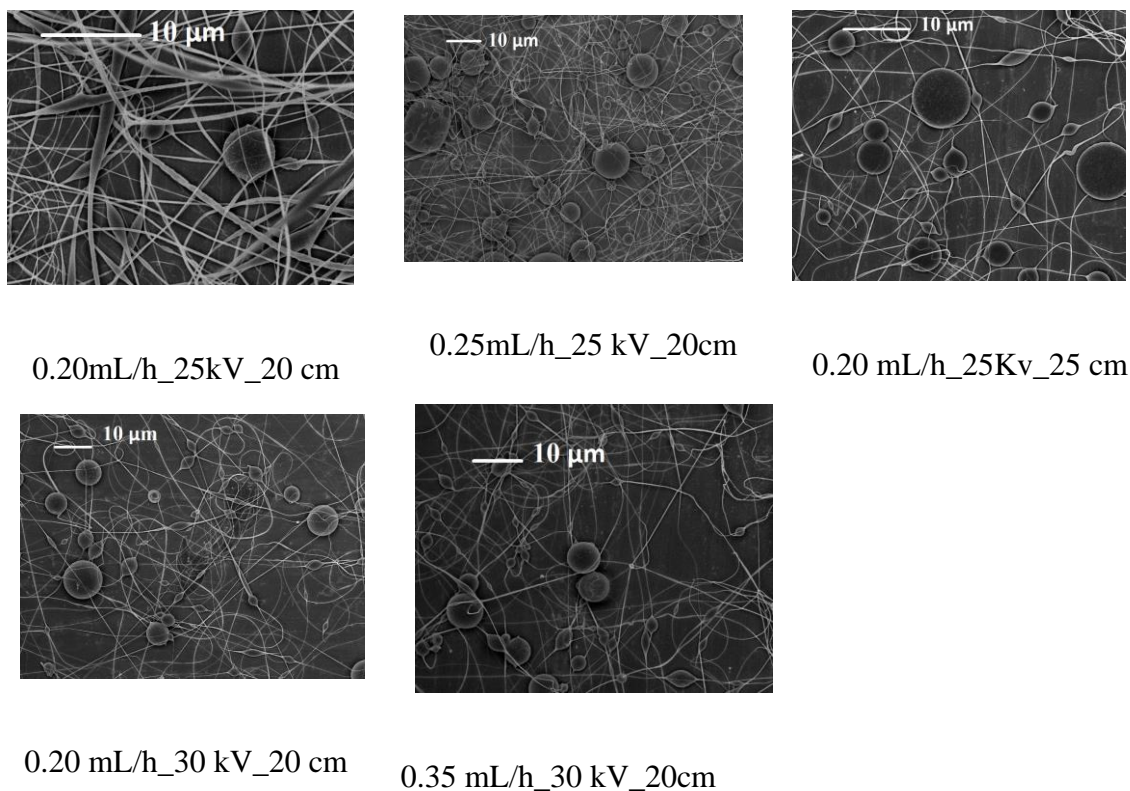


Figura 39. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES: CNC-rGOt al 20 %

Una vez obtenidas las fibras PES, PES:CNC, PES:GO y PES:rGOt con la finalidad de encontrar las mejores condiciones para obtener las mejores fibras electrohiladas, libres de esferas o con menor cantidad de esferas se concluyó que una vez encontrados los parámetros con las membranas de PES puro, la incorporación de los materiales de CNC y estructuras gráficas, no variaron mucho la morfología de las fibras. Por lo que la Figura 37 y 38 muestran las fibras electrohiladas híbridas (PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt), respectivamente, basadas en las mismas condiciones de obtención (0.20 mL/h, 25 kV). Sin embargo, se consideró variar algunos parámetros como flujo, voltaje y distancia, con la finalidad de corroborar los resultados y observar los cambios en la morfología con la incorporación de dos materiales en la matriz polimérica de PES.

Para la Figura 39 que comprende las fibras electrohiladas híbridas de PES:CNC-rGOt, se variaron la distancia, voltaje y velocidad de flujo. Las micrografías muestran las mejores fibras obtenidas a 0.20 mL/h, 25 kV y 20 cm de distancia aguja-colector. Además, al

incrementar la distancia de 20 a 25 cm, se observó una mayor cantidad de esferas y fibras más delgadas. Es bien conocido que se debe tener una distancia crítica para la formación de las fibras, ya que, depende de otros factores como, tiempo de depósito y tasa de evaporación (Haider et al., 2018). Algunas veces, el valor crítico es una distancia mínima para permitir que el disolvente se evapore antes de llegar al colector. Sin embargo, en otras ocasiones cuando se incrementa la distancia, se dice que se obtienen fibras delgadas, debido a que se tiene el tiempo suficiente para la evaporación del disolvente. Es decir, el valor crítico es el valor intermedio en el que la distancia demasiado cercana o alejada del colector que permita obtener fibras libres de esferas. También, se observaron fibras con esferas al incrementar la velocidad de flujo de 0.20 a 0.35 mL/h y diferentes voltajes (25 a 30 kV) manteniendo la distancia fija, lo cual se atribuye al hecho de que se tiene un menor tiempo de estiramiento a distancias bajas debido a que la densidad de carga es insuficiente para contrarrestar la. El efecto del voltaje en estas fibras casi libres de esferas también juega una inestabilidad de Rayleigh papel importante, ya que como se mencionó anteriormente, la formación de fibras libres de esferas también depende del voltaje. Un aumento en el voltaje provoca un desplazamiento más corto del chorro impidiendo el estiramiento de la fibra antes de llegar al colector, aunado a un aumento en la velocidad del chorro, ocurre la solidificación incompleta de las fibras ocasionando también la formación de esferas. Por lo tanto, el valor crítico del voltaje depende de varios factores tales como, el diámetro de la gota, la tensión superficial de la disolución y la intensidad del campo eléctrico, donde al variar estos parámetros se compensa el impacto del cambio de voltaje (Behroozi, Al-Shaeli, & Vatanpour, 2023).

Otro parámetro importante fue el flujo de la disolución polimérica, ya que también determina la morfología de las fibras electrohiladas. Se debe encontrar el valor crítico de la velocidad del flujo para la formación de fibras uniformes sin esferas. De acuerdo con lo reportado, este valor crítico depende de la disolución polimérica. El incremento de la velocidad de flujo por encima o por debajo del valor crítico genera la formación de esferas en las fibras. Por tal motivo, se desea tener una tasa de flujo mínima para mantener un equilibrio entre la solución polimérica saliente y el reemplazo de esa solución por una nueva durante la formación del chorro. lo cual, permitirá obtener un cono de Taylor estable (Albetran, Dong, & Low, 2015). Por tal motivo, los resultados muestran que, a un flujo, voltaje y distancia crítico, las esferas

tienden a disminuir cuando disminuye la fuerza del campo eléctrico en comparación con distancia más grandes.(Rao Kotni, Pandey, Shekhar, Ranjan, & Sarthi Srivastava, 2023).

En cuanto a las membranas electrohiladas de PES:CNC-GO, en la Figura 40 se observó que a mayor distancia aguja-colector aparecieron esferas. Además, estas esferas generaron la disminución de las fibras debido a que el chorro de líquido electrificado se acumula en la aguja de la jeringa, lo que provoca un insuficiente estiramiento de las fibras (Zhou et al., 2022).

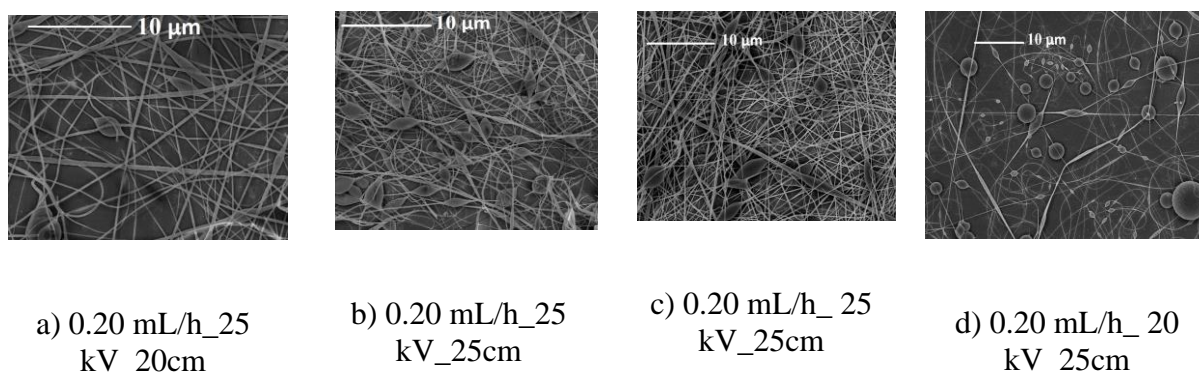


Figura 40. Micrografías MEB de fibras electrohiladas PES: CNC-GO al 20 %.

A menor voltaje aplicado, se mostró una mayor cantidad de esferas y fibras más delgadas. Al aumentar el voltaje, aumenta la repulsión Coulómbica de las cargas dentro del chorro y como resultado, ocurre un estiramiento y adelgazamiento de las nanofibras. Por lo tanto, cuando se debe encontrar el valor crítico que permita la obtención de nanofibras libres de esferas o microesferas. Además, cuando aumenta la velocidad de flujo junto con el voltaje para el mismo caudal, se producen nanofibras con esferas, nanofibras cilíndricas o planas (T. M et al., 2021). También, se ha reportado que los diámetros de las fibras incrementan cuando disminuye el cono de Taylor(Albetran et al., 2015).

Por último, la temperatura también es un factor importante en la producción de estas fibras electrohiladas. Cuando se tuvieron temperaturas altas, alrededor de los 28 °C en el equipo se observó un cambio en la formación de las fibras. Se ha reportado que cuando se tiene una temperatura ambiente alta, ocurre la evaporación del disolvente y la solidificación rápida del

chorro. Por tal motivo, se formarán fibras con diámetros mayores. Por otro lado, si la humedad es muy alta, no se producirán las fibras, dado que la humedad relativa tiene un efecto de reducción en el diámetro de las fibras porque reduce la estabilidad del cristal y mejora la movilidad de las cadenas y segmentos del polímero o bien, impedirá la evaporación rápida del disolvente y permitirá que el chorro se estire adecuadamente (T. M et al., 2021). Estos resultados indican que se encontró el valor crítico de los parámetros establecidos para la formación de las nanofibras de PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt con una morfología uniforme, con un potencial para su posible aplicación como membranas de separación, debido a las características principales de las nanofibras, tales como, alta porosidad y gran área superficial (Abd Halim et al., 2021; Sathirapongsasuti, Panaksri, Boonyagul, Chutipongtanate, & Tanadchangsang, 2021).

4.4.5. Nanoindentación (propiedades mecánicas)

Las membranas electrohiladas son películas de PES puro reforzadas con CNC, GO y rGOt, fueron caracterizadas por nanoindentación para determinar su resistencia mecánica. En la Figura 41 se muestra una representación gráfica de las curvas carga-desplazamiento de las membranas híbridas obtenidas a partir de un promedio de al menos 8 mediciones por muestra, para obtener la dureza del material. Se aplicó una fuerza de 5 mN con un indentador de diamante tipo Berkovich y se mantuvo el penetrador durante 5 s. La incorporación de la CNC y estructura grafénicas proporcionó un menor desplazamiento y la membrana híbrida PES:CNC-rGO presentó el menor desplazamiento (~ 4000 nm) comparada con todas las membranas electrohiladas.

La incorporación de la CNC al PES dio como resultado una mayor dureza (9.8 Mpa) debido a que tiene un alto módulo de Young (110-220 Gpa) en dirección axial(Lessan et al., 2020). Por tal motivo, se consideró un buen material de refuerzo de la matriz polimérica PES. Sin embargo, en algunos casos un alto porcentaje de materiales de refuerzo y una mala dispersión, ocasiona la disminución de las propiedades mecánicas. En cuanto a las membranas PES:GO y PES:rGOt, presentaron un incremento en la dureza (hasta 3 veces mayor) comparado con la membrana de PES. El óxido de grafeno es un material con extraordinaria resistencia mecánica y los grupos funcionales que contienen oxígeno forman enlaces de hidrógeno con el PES, por tal motivo, mejoran las propiedades mecánicas(Du et al., 2022), (Shami et al., 2023) ,(He, Zhang, Zhang, & Chen, 2023). Mientras que el óxido de grafeno reducido se forma al reducir los grupos funcionales del GO y es el principal derivado del grafeno; el cual tiene una fuerza mecánica de (1100 Gpa) y, por lo tanto, los valores de dureza de los materiales PES pueden mejorar mediante la incorporación de las estructuras grafénicas. Además, los materiales a base de carbono, son reconocidos como nanorefuerzos con alta resistencia mecánica, por tener un alto módulo de Young (~ 1Tpa) y una resistencia intrínseca (aprox. 130 Gpa)(Abazari, Shamsipur, & Bakhsheshi-Rad, 2023). Por tal motivo, los resultados sugieren que las propiedades mecánicas de las membranas PES mejoraron con bajas concentraciones (0.5 %) de GO y rGOt debido a la resistencia mecánica de las estructuras grafénicas y a la interacción intermolecular entre el GO y el

PES(Alkhouzaam & Qiblawey, 2021). En la tabla 3 se presenta el EIT (modulo elástico instrumentado), el cual hace referencia al módulo de Young. Los valores de EIT sugirieron una relación entre la dureza y EIT. La diferencia en la tendencia del módulo de Young se puede atribuir al material polimérico en conjunto con CNC y/o las estructuras grafénicas.

Las membranas híbridas PES:CNC-rGO y PES:CNC-GO, presentaron hasta 7 veces mayor dureza comparado con la membrana pura de PES. Es evidente que la adición de CNC y las estructuras grafénicas (rGO y GO) en el PES tiene un significativo efecto en las propiedades mecánicas como resultado de agregar los materiales orgánicos e inorgánicos, ya que combina las propiedades de flexibilidad de la parte orgánica y la rigidez de la membrana inorgánica(Yu et al., 2013).

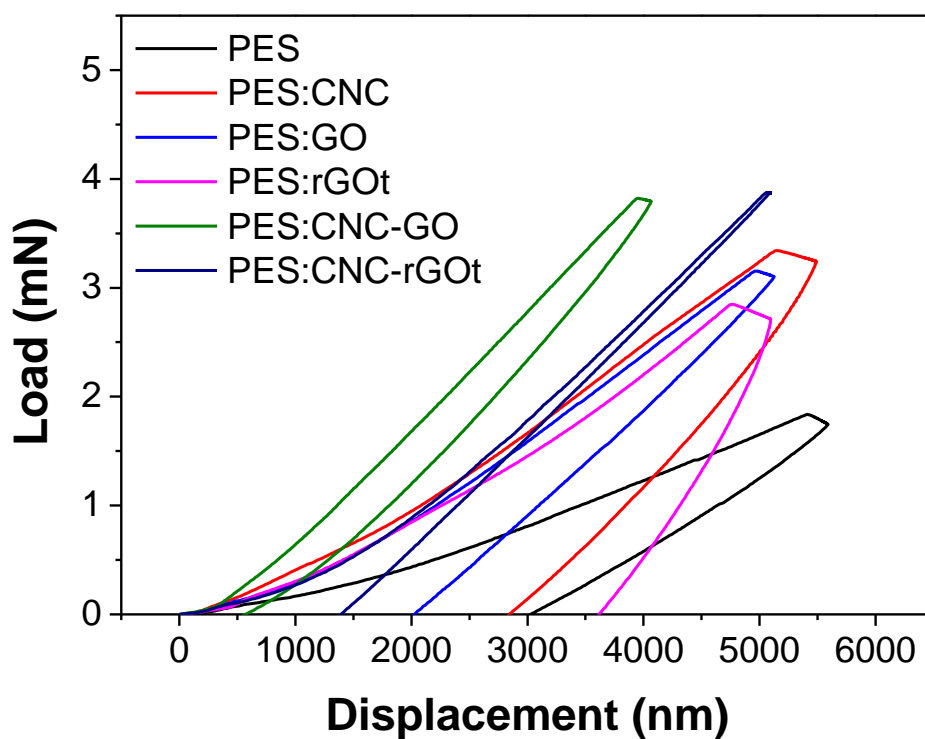


Figura 41. Curvas carga-desplazamiento de membranas electrohiladas.

Tabla 5. Propiedades de dureza del PES y membranas híbridas.

Muestra	Dureza Mpa	EIT Mpa
PES	4.9 ±1.1	41.7±16.6
PES:rGOt	5.7 ±0.1	141 ±34.0
PES:CNC	9.8±2.4	55.7±6.5
PES:GO	15.7± 1.2	58.7 ± 12.2
PES:CNC-GO	29.9± 6.4	130± 37.1
PES:CNC-rGOt	34.6± 0.8	313.9± 60.0

4.4.6. Resistencia al ensuciamiento de la membrana

Las propiedades hidrofílicas de los materiales poliméricos son importantes para la permeabilidad de la membrana (M. Aboamara et al., 2017). Es decir, ocurre la formación de enlaces de hidrógeno entre la superficie de la membrana y las moléculas de agua, produciendo una capa de hidratación sobre la superficie. La función de esta capa de hidratación es disminuir el ensuciamiento de la membrana, al disminuir la interacción entre la superficie de la membrana y los materiales contaminantes hidrofóbicos (Behdarvand, Valamohammadi, Tofighy, & Mohammadi, 2021). Por lo tanto, se observará un ángulo de contacto menor y la gota se dispersará más sobre la superficie de la membrana (Sadidi, Hajilary, & Abbasi, 2023).

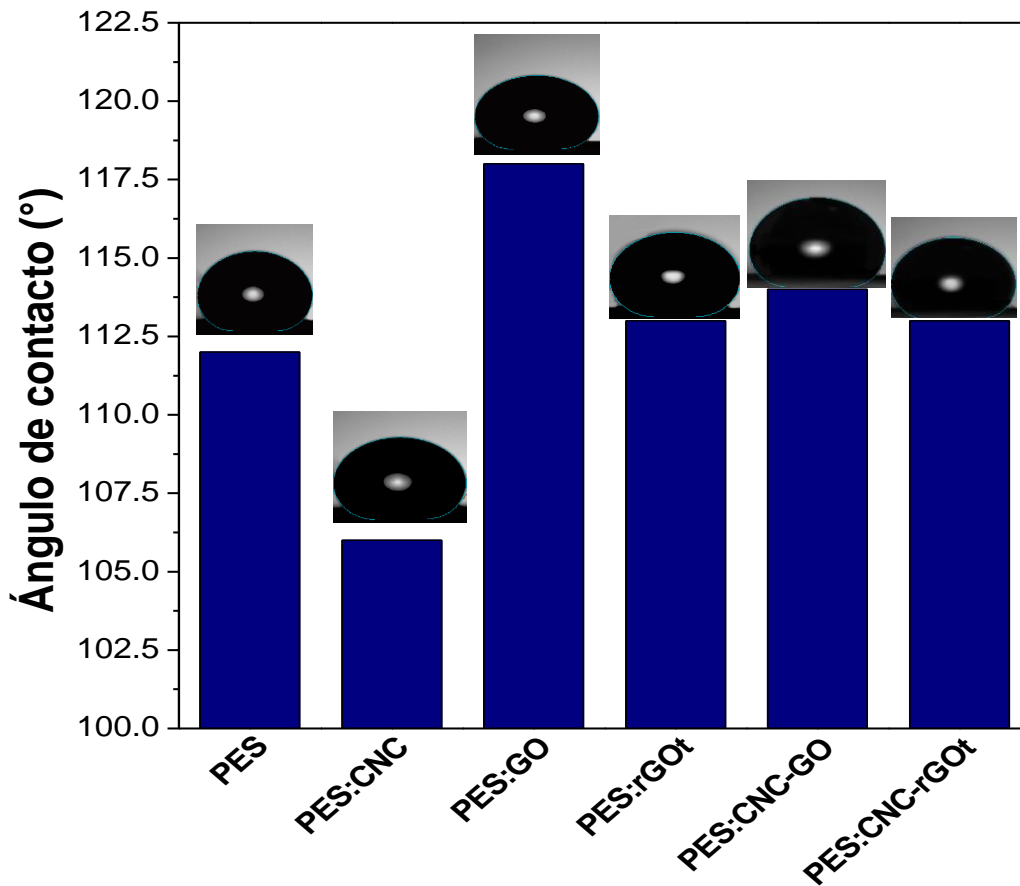


Figura 42. Mediciones de ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de las membranas electrohiladas.

La Figura 42 muestra el ángulo de contacto (AC) de las membranas de PES obtenidas con 0.5% de CNC y 0.5 % de las diferentes estructuras grafénicas (GO y rGOt). Como se puede observar el ángulo de contacto de la membrana de PES puro es de 112°, después de agregar la CNC, se redujo ligeramente el AC, la membrana PES_CNC tiene un AC alrededor de 106°. Esto significa que la membrana PES_CNC es menos hidrófoba que la membrana de PES pura. Esto se debe a la estructura de poros interconectados en la membrana de PES que crea vías para que el agua fluya libremente a través de la membrana (Al-Ghafri, Kyaw, Al-Abri, & Lau, 2022).

De la misma manera al agregar las estructuras grafénicas al polímero se esperaba que disminuyera el ángulo de contacto en comparación con el polímero puro, debido a los grupos funcionales hidrofílicos, es decir, -OH y -COOH que se encuentran presentes en el GO y aun en el rGO después de su reducción. Sin embargo, es probable que no se obtuvo lo esperado, debido a una posible aglomeración(Lemos et al., 2021; Mao et al., 2018).

Por otro lado, la naturaleza hidrófila de la CNC, se debe a una gran cantidad de grupos hidroxilo (-OH), que forman enlaces con las moléculas de agua (H₂O), los cuales permitieron la disminución del ángulo de contacto de la muestra PES_CNC, respecto al polímero puro, formando un polímero menos hidrofóbicos y promoviendo la humectación de la membrana debido a su afinidad con el agua, permitiendo llenar con agua los espacios de aire en la superficie(Nazri, Ahmad, & Hussin, 2023). Sin embargo, se observa una tendencia creciente del AC al agregar las estructuras grafénicas y la CNC al PES, probablemente debido a una aglomeración o interacción entre los materiales hidrofílicos impidiendo la interacción con las moléculas de agua. Además, la presencia de pequeñas esferas distribuidas regularmente en las fibras tiene la capacidad de atrapar las bolsas de aire en la interfaz membrana-aire-líquido. Por tal motivo, se evita la humectación de la membrana al restringir el paso de agua(Zhou et al., 2022). La formación de microesferas en nanofibras puede aumentar la rugosidad de la superficie de la membrana electrohilada y, posteriormente, aumentar la hidrofobicidad de la membrana.

4.4.7. Potencial Zeta de las membranas híbridas electrohiladas

La carga superficial de las membranas se evaluó debido a que es un parámetro importante en las propiedades de desinfección. En la eliminación de virus, bacterias y iones las fibras electrohiladas están cargadas superficialmente y absorben estos materiales mediante la interacción electrostática entre las fibras y las contracargas de los virus, bacterias y iones {Fahimirad, 2021 #27}. Por lo tanto, se evaluó el potencial zeta de las membranas híbridas, además para determinar si existía algún cambio al agregar las nanoestructuras de GO, rGOt y CNC. Se preparó KCl al 0.001M como disolución electrolítica de y se utilizaron HCl 0.1 mol/L de NaOH 0.1 mol/L para ajustar los valores de pH.

La Figura 43 muestra los cambios en el potencial zeta de las diferentes membranas electrohiladas compuestas a diferente pH. Todas las membranas son menos negativas cuando el pH del electrolito de fondo disminuye. Esto puede deberse a la protonación de los grupos funcionales. A pH bajo, los grupos funcionales se protonaron dando lugar a cargas superficiales positivas con puntos isoeléctricos entre pH 4 y pH 5. mientras que para la membrana PES:rGOt el punto isoeléctrico fue entre pH 3 y 4. La presencia de grupos funcionales altamente electronegativos en GO (grupos funcionales epoxi, hidroxilo y carboxílico), ocasiona unas membranas negativas en todo el rango de pH. En general, el punto isoeléctrico de la membrana de PES pura y la forma de la curva de potencial ζ son típicos de los polímeros que no tienen grupos disociados. Un potencial ζ negativo de esta membrana en el rango de pH = 4 a 10 confirma que los aniones de cloruro con naturaleza hidrofóbica (que están disponibles durante la medición del potencial ζ) se adsorben en la superficie hidrofóbica de PES. En comparación con el PES puro, todas las membranas PES: CNC muestran un ligero desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores más bajos debido a la presencia de grupos ácidos $-SO_3H$ del CNC en la superficie de la membrana.

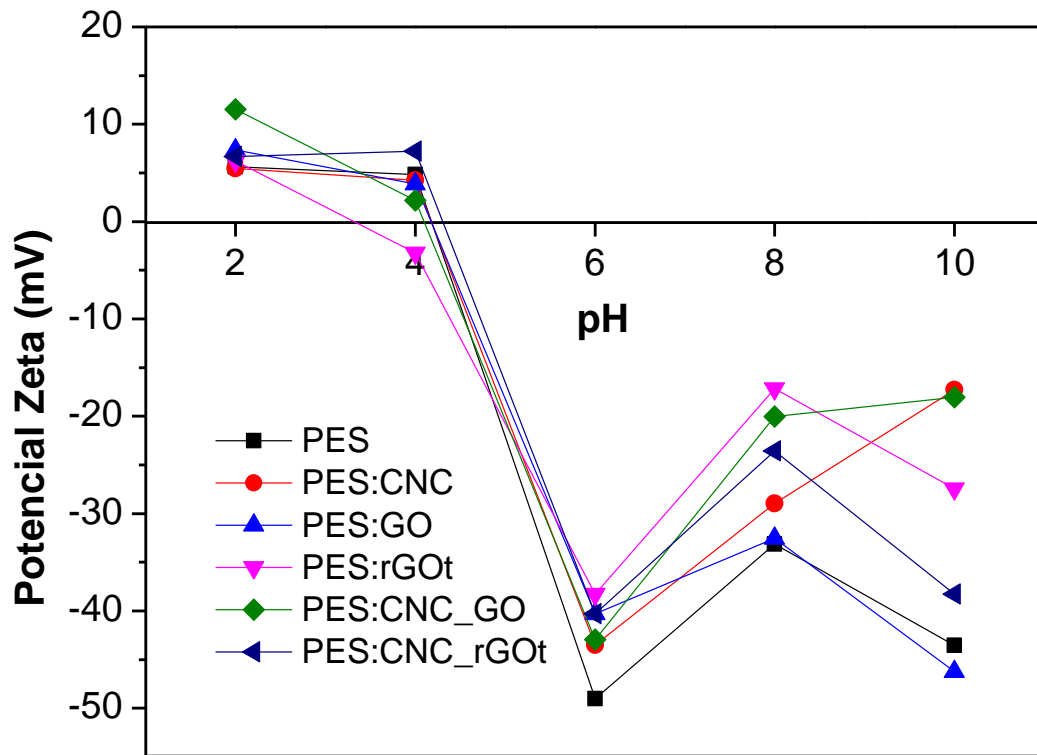


Figura 43. Potencial zeta de membranas híbridas electrohiladas.

4.4.8. Espesor de películas

Las membranas híbridas fueron electrohiladas por un periodo de tiempo de alrededor de 24 a 72 horas. Su espesor fue medido mediante un medidor de espesores marca Mitutoyo (Figura 44), el cual da una lectura digital. Primero se parte del origen en O y la membrana o el objeto a medir se coloca en el micrómetro y se gira el dispositivo hasta que el husillo este firmemente presionado contra el objeto. Finalmente, el aparato da una lectura ya sea en milímetros o en pulgadas.

Las membranas obtenidas por un tiempo de 24 horas presentaron un espesor de $152 \pm 0.02 \mu\text{m}$ aproximadamente. Mientras que, las membranas electrohiladas a 72 horas, presentaron un espesor de alrededor de $406 \pm 0.01 \mu\text{m}$.



Figura 44. Medidor de espesores.

4.4.9. Diámetro de los poros entre las fibras de las membranas híbridas

Se evaluó la porosidad entre las fibras debido a que influye en las propiedades de absorción. Por ejemplo, en la industria textil la estructura porosa, así como, los poros entre las fibras producen una mayor absorción de humedad y agiliza el proceso de secado {Yan, 2020 #32}. En este sentido el electrohilado es una técnica que permite obtener membranas electrohiladas con mayor área superficial, modificando su superficie con grupos funcionales o sin agentes de adsorción de iones que podrían ser empleados en tratamiento de aguas {Zia, 2021 #33}. Es bien sabido que las membranas producidas mediante electrohilado tienen una mayor eficiencia en la separación y filtración de materiales particulados, debido a su alta porosidad y fibras con poros y diámetros en el orden de los nanómetros. Además, los poros interconectados mejoran el flujo de permeado, aumentan el rechazo de contaminantes y producen una mayor tolerancia contra el ensuciamiento {Fahimirad, 2021 #34}. Por tal motivo, el tamaño de poro de las fibras electrohiladas debe ser controlado para obtener un tamaño menor que el tamaño de las partículas que pasarán sobre la superficie de las membranas, para aplicar el principio de exclusión por tamaño {Liu, 2023 #42}.

Los resultados sugieren que la adición de materiales a la matriz polimérica PES incrementó la distancia entre las fibras de 0.26 μm hasta 1.72 μm como es el caso de la membrana híbrida cuando se agregó la CNC. Lo cual es un resultado diferente a lo reportado con la literatura debido a que el efecto que comúnmente tiene la CNC en las fibras electrohiladas es el de reducir el diámetro de las fibras. Sin embargo, en este caso no fue así, es probable que no se tuvo una buena dispersión o miscibilidad entre las muestras.

Al agregar cada una de las estructuras grafénicas al PES (Figura 45) se observó que la muestra PES:rGOt presentó una menor distancia (0.58 μm) entre las fibras electrohiladas, atribuido a un probable incremento en la viscosidad de la disolución de electrohilado, al incorporar el GO, lo cual evita el estiramiento del chorro electrohilado, de acuerdo con lo reportado por Wang y col.(2022){Wang, 2022 #43}.

Los resultados de las membranas híbridas mostraron que la muestra PES:CNC-rGOt presentó un menor diámetro ($0.74 \mu\text{m}$) comparada con la muestra PES:CNC_GO, debido a que la CNC y el rGOt son materiales conductores, lo cual crea un mejor estiramiento de las fibras y con una velocidad de flujo. Ya que, es bien conocido que a mayor conductividad se obtienen fibras sin cuentas y más uniformes.

Es importante mencionar que el grado de cristalinidad y la orientación molecular de las fibras mejoran cuando se reduce el diámetro de las fibras electrohiladas, lo que da como resultado una mayor resistencia mecánica y rigidez. Las moléculas de los polímeros semicristalinos forman una fase blanda y otra dura. La fase blanda se conoce como fase amorfa que proporciona las características elastoméricas, mientras que la fase dura forma la fase cristalina e imparte estabilidad dimensional a la matriz de moléculas. La disposición aleatoria u ordenada de las fases amorfa y cristalina determina las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros semicristalinos. Los mecanismos de deformación en las fibras de escala intermedia son completamente diferentes del mecanismo de deformación observado en las fibras a granel o microscópicas.

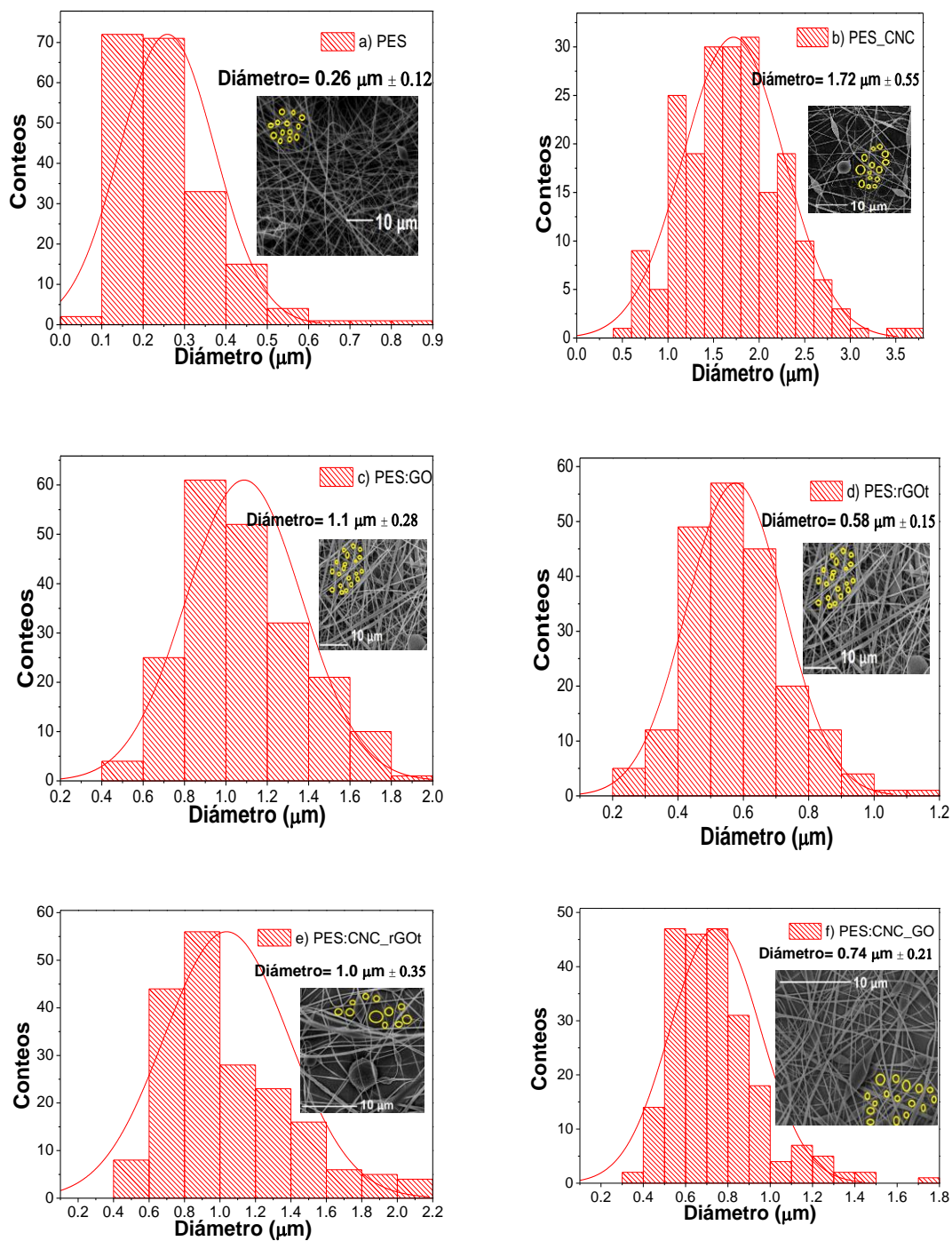


Figura 45a-f. Diámetros entre fibras electrohiladas de las membranas puras e híbridas.

4.5 Comparación con otros tipos de fuente de celulosa

4.5.1 PVA:CNC:TrGO

Continuando con la búsqueda de fuentes alternativas para disminuir la contaminación ambiental, se realizó una comparación del efecto de la adición de celulosa nanocristalina de diferentes fuentes de celulosa (bagazo de caña de azúcar, olote de maíz) de trabajos previos y el presente trabajo (hoja de piña) y del grafeno (oxidado o reducido) en las propiedades de distintas películas poliméricas de PVA y PES, fabricadas por dos métodos distintos: casting knife y electrohilado.

La primer parte corresponde a los resultados de las películas de PVA:CNC:TrGO en donde TrGO se refiere al óxido de grafeno reducido. Estas películas fueron elaboradas mediante electrohilado. La segunda parte está enfocada a los resultados de las películas CNC:GO y CNC:rGO elaboradas por casting knife. Al final se realizó una comparación con las películas electrohiladas de PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt.

La Figura 46 muestra los patrones de difracción de rayos X de la materia prima bagazo de caña de azúcar (BCA) de las fibras después del proceso de deslignificación (BCA_NaClO₂) y el tratamiento alcalino (BCA_NaOH). El difractograma de la materia prima presentó las señales correspondientes a la celulosa I y celulosa II de acuerdo con las cartas cristalográficas. Conforme se realizaron los tratamientos: alcalino y deslignificación, se observó un aumento en la cristalinidad al presentar una señal más estrecha en el plano (110) de la celulosa I α . Además, la celulosa II desapareció cuando se realizó el tratamiento alcalino.

4.5.2. Difracción de rayos X de las fibras de celulosa del BCA

La Figura 46 b muestra los patrones de difracción después de la hidrólisis ácida a diferente relación de fibras: disolución (1:50) y dos temperaturas de hidrólisis (50 y 65 °C) durante 30 minutos de reacción. También se realizó una hidrólisis ácida a la celulosa comercial realizada a 50 °C. Los difractogramas presentaron los mismos planos principales que corresponden con la celulosa I. También, se observó la disminución de la señal amorfa en las señales características de un material semicristalino, al incrementar la temperatura de hidrólisis (65 °C).

Por otro lado, la relación fibra: disolución 1:100 a tres temperaturas de hidrólisis (50, 65 y 70 °C) se muestra en la figura 46 c. Los patrones de DRX presentaron una reducción en la intensidad de la señal cristalina, relacionada con la temperatura de hidrólisis (Samsudin et al., 2020). Sin embargo, existe la eliminación de componentes amorfos no deseados en la muestra a partir de los 50 °C, observando que al igual que en la relación 1:50 se presentan las señales de la celulosa I y presentan la misma estructura. Por lo tanto, se puede concluir que la relación fibra:disolución no tuvo un gran efecto en las características obtenidas de la CNC final (Almashhadani et al., 2022).

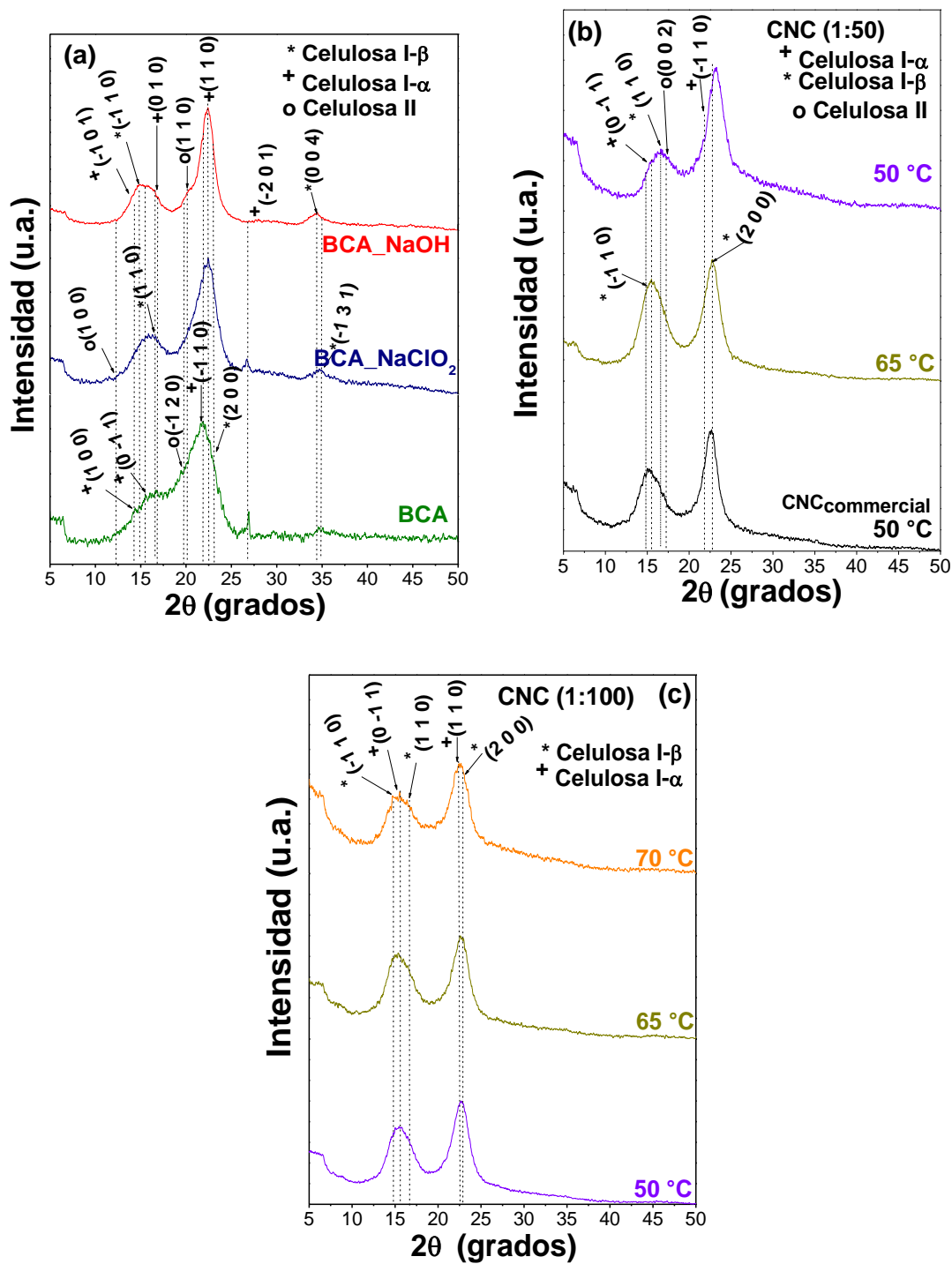
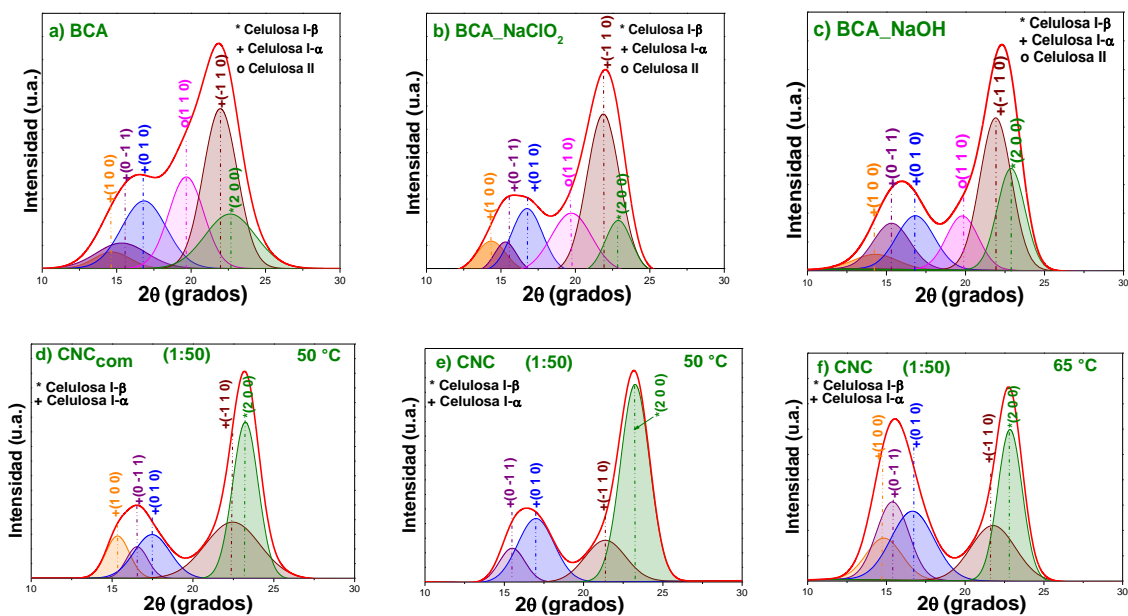


Figura 46. Difractogramas de celulosa después de a) tratamiento alcalino (BCA_NaOH) y deslignificación (BCA_NaClO₂), b) hidrólisis ácida (CNC) a diferentes temperaturas (50 y 65 °C) 1:50 y c) hidrólisis ácida CNC a 50, 65 y 70 °C (1:100).

Derivado de que la celulosa es un polimorfo, se realizó una deconvolución de las señales principales utilizando un ajuste gaussiano. También se empleó el método de Segal y la ecuación de Scherrer para calcular el índice de cristalinidad y el tamaño de cristalito, respectivamente. La Figura 47a-i muestra las curvas de deconvolución y en la tabla 6 se presentan los datos de tamaño de cristalito e índice de cristalinidad. Mediante la tabla se observó el incremento del índice de cristalinidad al realizar los tratamientos alcalino y de deslignificación corroborando la eliminación de los componentes amorfos. Mientras que, al incrementar la temperatura de hidrólisis se observó una disminución en la cristalinidad. Además, se puede concluir que la temperatura y concentración de ácido en relación fibra: disolución no influyeron en el tamaño de cristalito, como en el caso del índice de cristalinidad. Por otro lado, las deconvoluciones mostraron la desaparición de la celulosa II, probablemente debido a la ruptura de los enlaces hidrógeno a temperaturas superiores a 50 °C. Concluyendo que el mayor índice de cristalinidad y, por lo tanto, la mejor remoción de los componentes amorfos lo tuvo la muestra CNC obtenida a 50 °C.



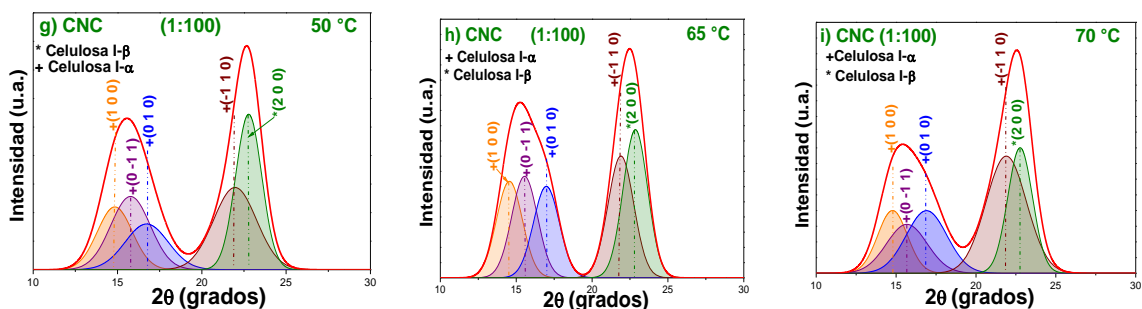


Figura 47. Deconvoluciones obtenidas mediante el método gaussiano de a) BCA, b) BCA_NaClO₂, c) BCA_NaOH, c) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 30 min, d) CNC aislada con una relación 1:100 a durante 30 min, e) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 60 min.

Tabla 6. Datos de índice de cristalinidad y tamaño de cristalito.

Muestras	ICr %	Tamaño de cristalito (nm)
BCA	27.85	3.45
BCA_NaClO ₂	53.37	3.23
BCA_NaOH	46.87	3.95

H₂SO₄ (45%) 1:50			
Muestras	Temperatura (°C)	ICr %	Tamaño de cristalito (nm)
CNC	50	78.96	3.8
	65	72.45	4.4
CNC _{com}	50	71.94	4.3
H₂SO₄ (45%) 1:100			
CNC	50	70.59	4.4
	65	63.98	4.4
	70	61.25	4.4

4.5.3 Propiedades ópticas UV-Vis

Se evaluaron las propiedades ópticas mediante reflectancia difusa de las películas para su posible aplicación en envasado de alimentos, ya que la luz ultravioleta daña la calidad de los alimentos envasados (Van Nguyen y Lee, 2022).

En la Figura 48 se aprecian los espectros de las películas compuestas y la película pura de PVA. En ella se puede observar que la película pura presentó un mayor porcentaje de reflectancia (~95 %) indicando una mayor absorción de luz UV, lo cual es dañino para este tipo de aplicación (Narayanan et al., 2017). Posteriormente, después de añadir la CNC, se observó una disminución de la reflectancia difusa. Esto es atribuido a que la CNC reduce el paso de la luz en PVA (Yadav y Chiu, 2019), derivado de su cercano índice de refracción (Kang et al., 2018).

En cuanto al TrGO, los espectros mostraron que su incorporación disminuyó el porcentaje de reflectancia difusa un 2 % a 340 nm. Aunque, es mínimo el porcentaje de disminución de reflectancia difusa, mejoró las propiedades de barrera, lo cual es atribuido a la restauración de los enlaces π , aumentando la conductividad eléctrica y la absorción óptica (Mazurkiewicz-Pawlicka et al., 2020). Por tal motivo, se puede concluir que la película de pva:CNC-TrGO puede ser probada en aplicaciones de envasado de alimentos.

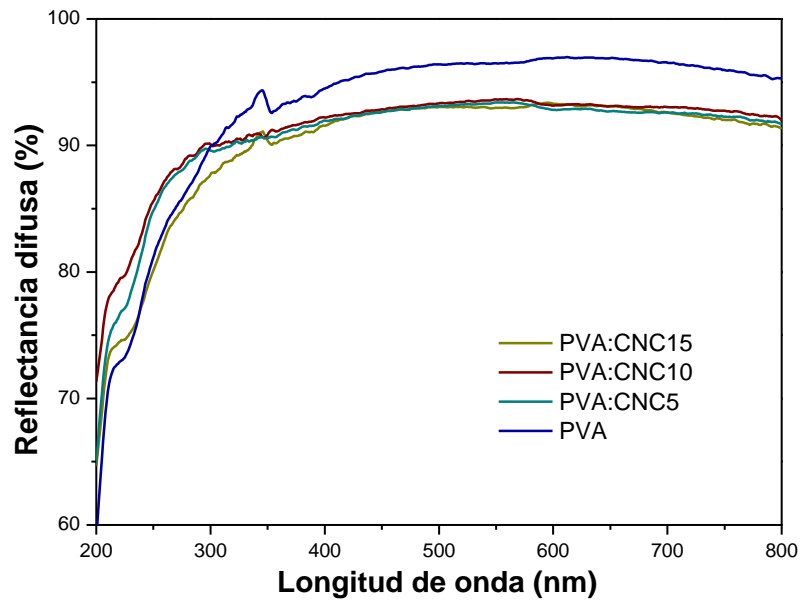
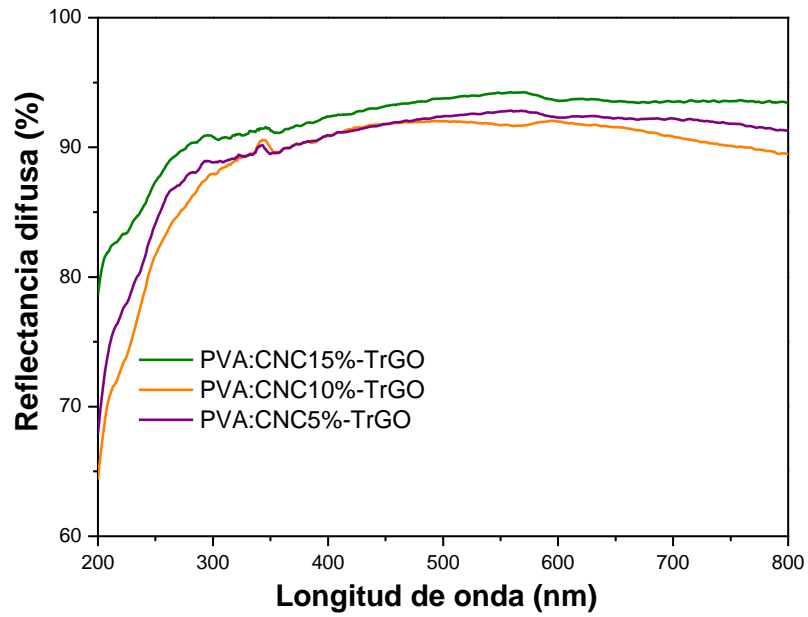


Figura 48. Espectros de reflectancia difusa de las membranas compuestas.

4.6 SEGUNDA PARTE: CNC:GO y CNC:rGO

4.6.1. DRX de las fibras del Olote de maíz

Se evaluó de manera estructural y morfológica la celulosa obtenida del residuo del olote de maíz a manera de comparación con las distintas fuentes de celulosa.

La Figura 49 muestra la deconvolución de la materia prima (CC), después de la deslignificación (CC_NaClO₂) y del tratamiento alcalino (CC_NaOH). Cada deconvolución de los patrones de difracción mostraron la presencia de la celulosa I α y β (PDF n.º 056-1719 y PDF # 056- 1718) y la celulosa II (PDF # 056-1717). Además, es evidente la desaparición de la celulosa II después de la hidrólisis ácida. A partir de las deconvoluciones y mediante la ecuación de Segal se calculó el índice de cristalinidad. También se calculó el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer.

El mayor índice de cristalinidad se obtuvo para la muestra CNC60°C (68.69 %), seguido por la muestra CNC70°C (68.12%) y CNC50°C (52.49%). Mientras que, el tamaño de cristalito fue de 2.93 nm para la muestra CNC50°C, 3.87 nm para la muestra CNC60°C y 4.41 nm para la muestra CNC70°C, lo cual indica el efecto de la temperatura de reacción en el tamaño de cristalito e índice de cristalinidad [72]. Algunos trabajos previos, reportan la relación de la cristalinidad con el tratamiento alcalino, aunque el porcentaje de celulosa depende de la fuente de celulosa [66][67, 68]. En este trabajo desarrollado se utilizó una relación 1:100 y un tiempo de reacción de 1 h. También se evaluó el índice de cristalinidad obtenido a 1.5 h de hidrólisis ácida a 60 °C ya que a esta temperatura se obtuvo el mayor índice de cristalinidad a 1 h. Sin embargo, se concluyó que a menor tiempo se tienen índices de cristalinidad más altos CNC1h 68.69 % y a 1.5 h 64.92 %.

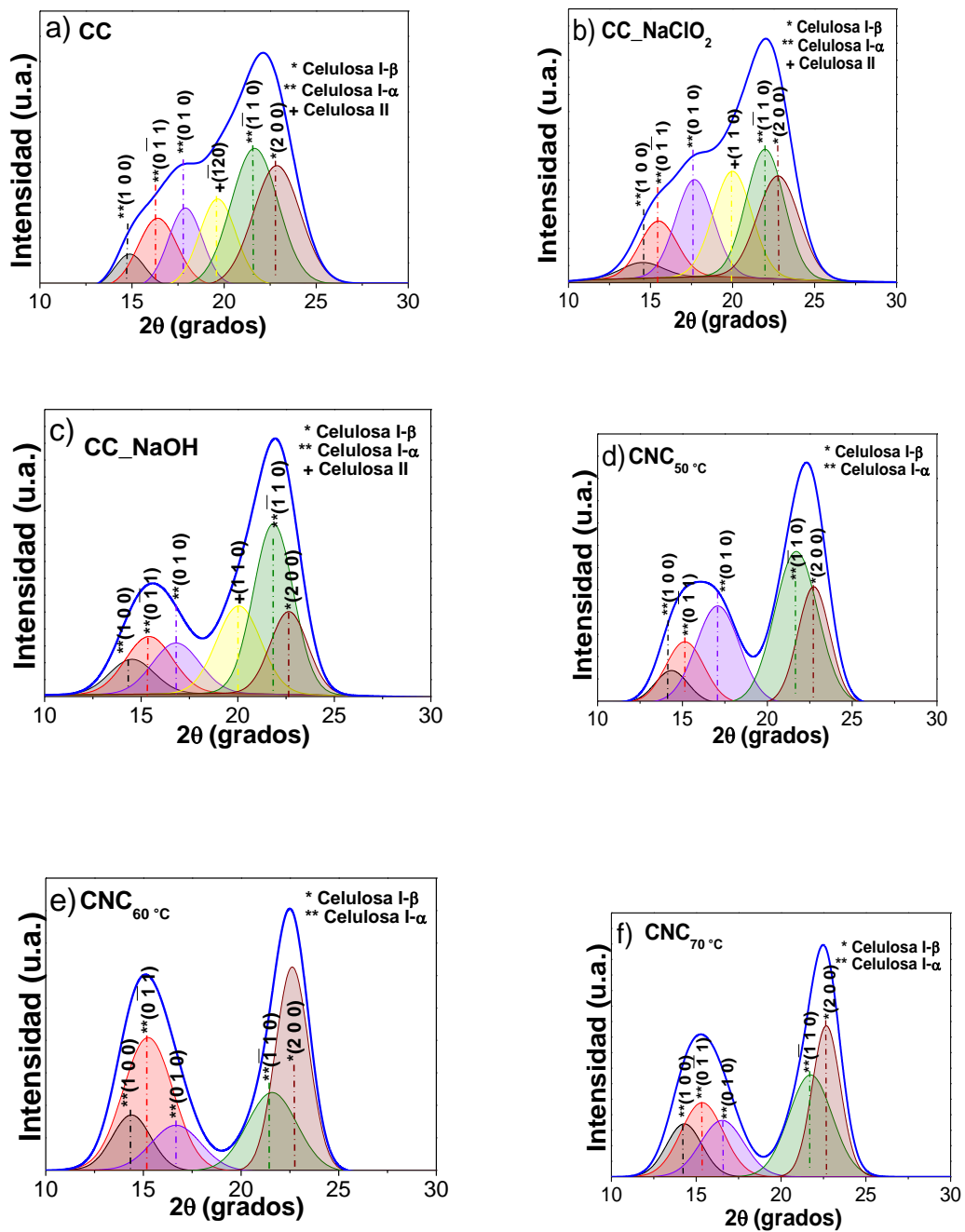


Figura 49 Deconvoluciones obtenidas mediante el método gaussiano de a) BCA, b) BCA_NaClO₂, c) BCA_NaOH, d) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 30 min, e) CNC aislada con una relación 1:100 a durante 30 min, e) CNC aislada con una relación 1:50 a durante 60 min.

4.6.2. Caracterización morfológica

Las muestras de CNC a las diferentes temperaturas (50, 60 y 70 °C) fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de las micrografías, se midió el diámetro de la celulosa nanocristalina (Figura 48), con ayuda del software Image J, en donde se determinaron los siguientes, $18,2 \pm 5,2$ (50 °C), $24,2 \pm 5,9$ (60 °C) y $25,8 \pm 6,2$ nm (70 °C). Observando un incremento en el tamaño al incrementar la temperatura de hidrólisis [67]. Sin embargo, también ha sido reportado que la morfología de las fibras de CNC depende de la fuente de celulosa [72].

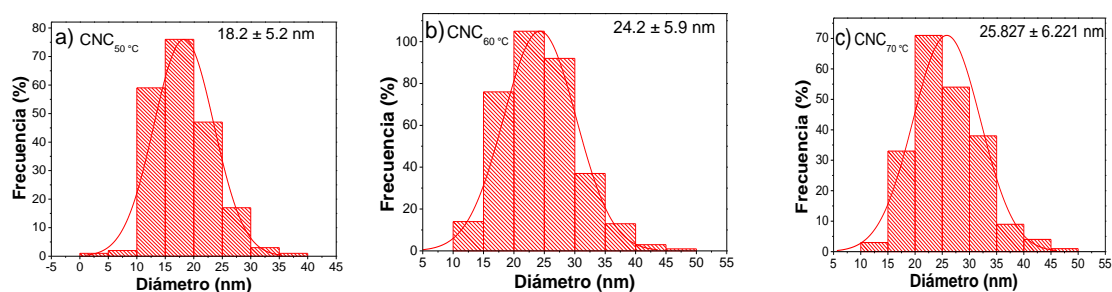


Figura 48. Análisis de distribución de tamaños de fibras de celulosa después de la hidrólisis ácida a diferentes temperaturas.

4.6.3. Caracterización electroquímica de las membranas

Las membranas de CNC:GO y CNC:rGO fueron evaluadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica para su posible aplicación como membranas de intercambio protónico. Las mediciones se realizaron a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) emulando las condiciones de operación de una celda de combustible. Por otro lado, se observó que la temperatura de hidrólisis empleada para aislar la CNC modifica la cinética de la resistencia de transferencia de carga, influyendo en la conductividad del protón. En cuanto a la temperatura de operación, a mayor temperatura mostró una impedancia más alta. Mientras que, a menor temperatura de operación se reduce la resistencia a la transferencia de carga mejorando la impedancia interfacial. La comparación con diferente temperatura (1.5 h) de aislamiento de la CNC, mostró semicírculos con mayor amplitud indicando una impedancia

menor. Sin embargo, para evaluar las contribuciones de resistencia, los diagramas de Nyquist fueron ajustados mediante circuitos equivalentes Randless usando el software ZView®.

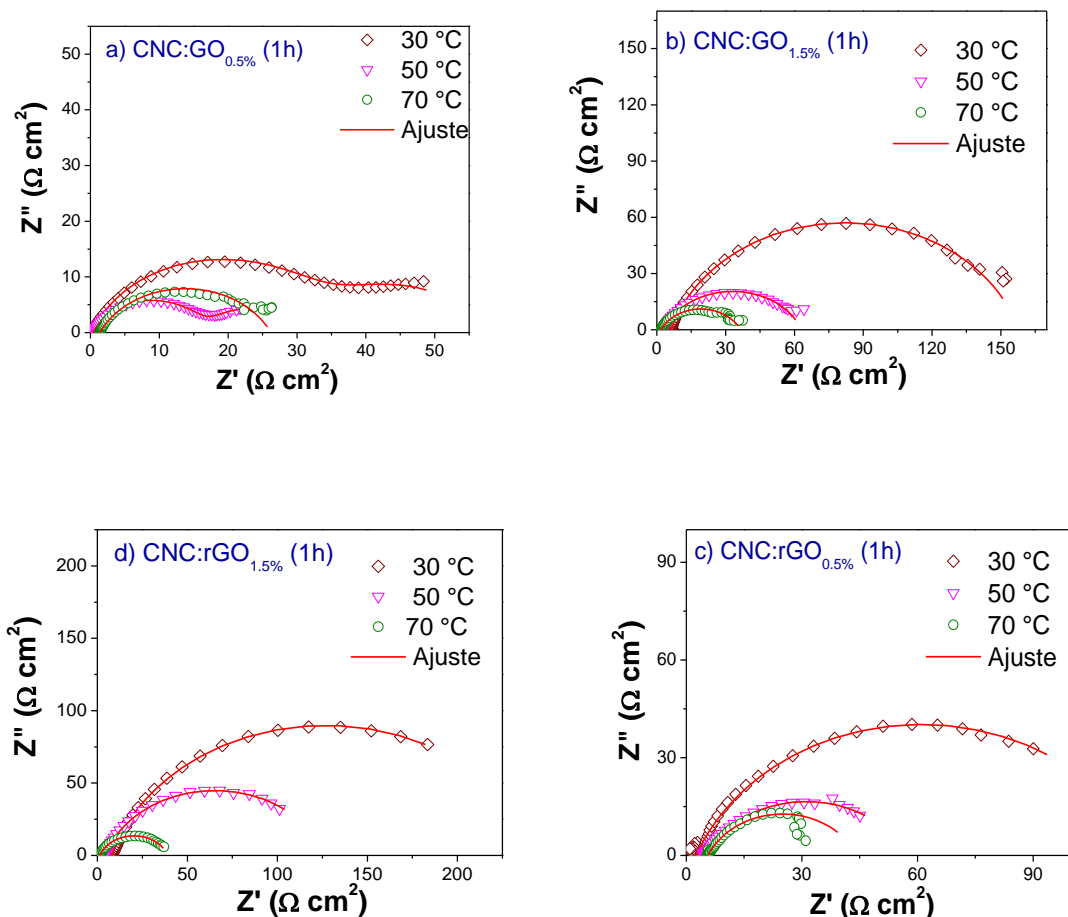


Figura 49. Diagramas de Nyquist de membranas CNC:GO y CNC:rGO obtenidas a 1 h de hidrólisis a 60 °C a diferentes temperaturas del sistema (30, 50 y 70 °C).

En el circuito, para la simulación fueron identificados la resistencia a la solución (R_s), la capacitancia y la resistencia a la transferencia de carga como CPEH1. Mientras que, CPEL y RL corresponden a la capacitancia y resistencia en la capa más interna (bajas frecuencias).

Los resultados del ajuste mostraron que los menores valores de resistencia de polarización se obtuvieron con la muestra CNC60 °C a 1.5 h de hidrólisis (Figura 50). La conductividad de protones para todas las muestras también se determinó obteniendo $6,89E-3$ para la muestra CNC30 °C, $1,04E-2$ CNC50 °C y $1,69E-2$ S m⁻¹ para la muestra CNC70 °C; que es uno o dos órdenes de magnitud mayor que compuestos de CNC-imidazol ($6,19 E-4$ S m⁻¹) [87].

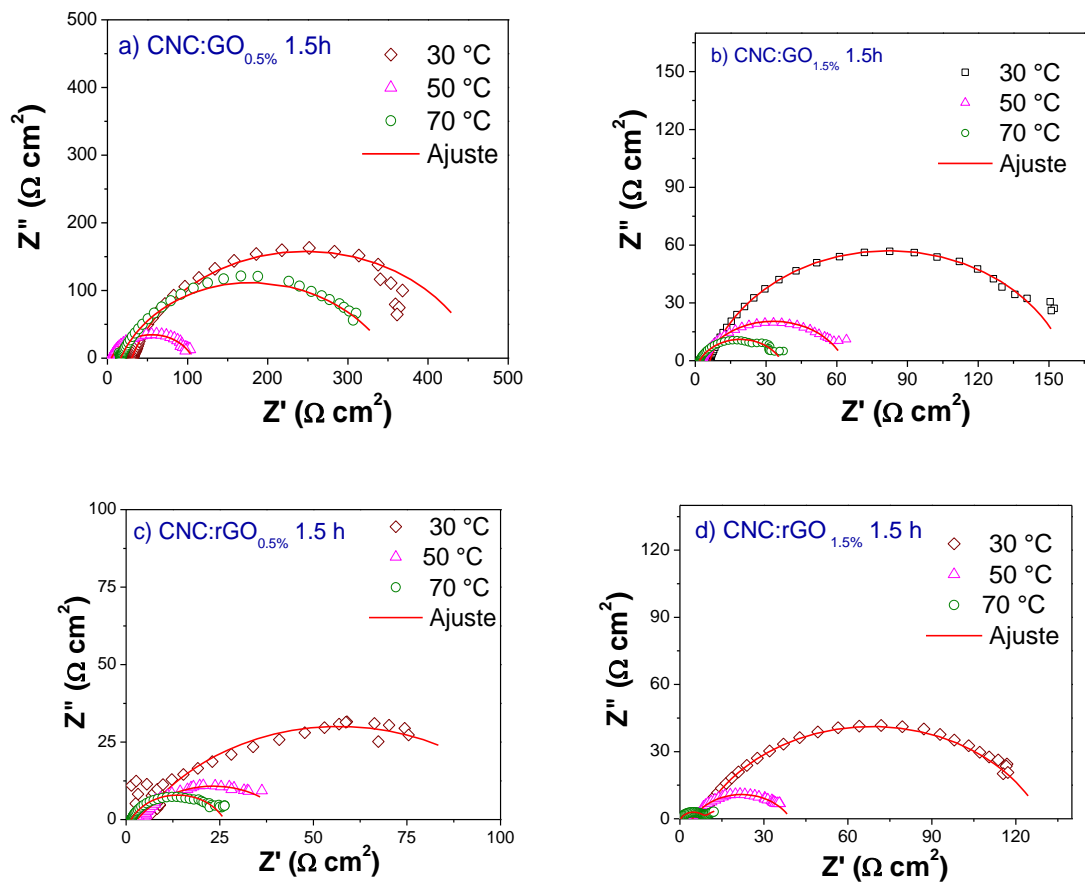


Figura 50a-d. Diagramas de Nyquist de membranas CNC:GO y CNC:rGO obtenidas a 1.5 h de hidrólisis a 60 °C a diferentes temperaturas del sistema (30, 50 y 70 °C).

4.6.4. Efecto de las estructuras grafénicas en la membrana de CNC

Analizando el efecto de los polvos de GO y rGO en la matriz polimérica, también se evaluó su efecto en la conductividad protonica. El impacto de los polvos GO o rGO agregados en la matriz CNC también se evaluó en las propiedades de conductividad de protones. Los diagramas de Nyquist de las membranas compuestas CNC:GO y CNC:rGO se muestran en las figuras 50a-d. La caracterización se realizó a diferentes temperaturas de operación emulando la celda de combustible. Se observó una disminución en los semicírculos al incrementar la temperatura del sistema, lo cual esta relacionado con el carácter protonico de la muestra, presentando una resistencia total hasta 5 ordenes de magnitud inferior para las muestras CNC:GO0,5% en peso (1h) y CNC:rGO1,5% en peso (1,5 h), comparado con la membrana pura de CNC. Los diagramas fueron ajustados utilizando el software ZView y se calculo la conductividad protonica de cada muestra. Las muestras CNC: GO0.5 wt.% (1h) y CNC: rGO1.5 wt.% (1,5 h), presentaron los mayores valores de conductividad iónica 65,13 y 62,42 S cm⁻¹. Por tal motivo, se puede concluir que el uso de celulosa obtenida de residuos agroindustriales es una alternativa para producir membranas de intercambio protónico con estructuras grafénicas (GO y rGO) como refuerzo para mejorar la conductividad iónica.

Comparación de celulosa nanocrystalina de diferentes fuentes y el efecto de las estructuras grafénicas.

En la búsqueda del uso de fuentes renovables para formar compuestos híbridos con mejores propiedades mecánicas, térmicas y de absorción, se compararon tres diferentes tipos de membranas realizadas por electrohilado y Casting knife utilizando celulosa nanocrystalina (CNC), de las cuales dos membranas fueron realizadas por anteriores trabajos de maestría y para realizar la comparación se evaluaron sus propiedades en conjunto con las de este proyecto de tesis. La celulosa se extrajo de tres diferentes fuentes: bagazo de caña de azúcar, olote o zuro de maíz y planta de piña, las cuales contenían distinto porcentaje de celulosa 40-50%, 39-45% y 79-83 %, respectivamente. Para obtener la celulosa nanocrystalina (CNC) se realizó una hidrólisis ácida a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Además, se utilizaron como polímeros base el PES y PVA, incorporando materiales a base de carbono obtenidos en este proyecto de tesis, tales como, el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (TrGO), para mejorar las propiedades hidrofílicas.

Las muestras obtenidas a distintas condiciones de hidrólisis presentaron morfología de tipo varilla. Sin embargo, los diámetros variaron para la celulosa obtenida de la planta de piña con diámetros de las fibras alrededor de 5.16 μm , mientras que, las fibras de celulosa de BCA y CC (olote de maíz) fueron entre 10 y 20 nm, indicando que probablemente faltó una mayor remoción de componentes amorfos en el caso de la celulosa de la planta de piña.

Por otro lado, todas las muestras de CNC presentaron la celulosa I α y β debido a que es la más común en plantas. Se calculó el índice de cristalinidad obteniendo un mayor índice de cristalinidad para la muestra BCA realizando una hidrólisis ácida al 45 % de concentración de ácido sulfúrico, 50 °C durante 60 min. Mientras que la muestra obtenida con CC (Olote) a la misma concentración, pero a 60 °C, presentó el menor índice de cristalinidad. Probablemente debido a que a mayor tiempo de hidrólisis puede existir una digestión de los materiales cristalinos.

En cuanto a las propiedades mecánicas, las muestras obtenidas por el método de casting knife presentaron una mayor dureza 418 MPa. Atribuido al mayor contenido de TrGO y a la sinergia con las propiedades mecánicas de la CNC (13.2 Gpa). Además, la interacción entre

la CNC y TrGO es probable que permitió una mejor dispersión comparado con la muestra PES:CNC-GO y PVA:CNC15%-TrGO0.5%, ya que al existir un compuesto más es probable que no existiera una buena dispersión. En el caso de las muestras obtenidas por electrohilado, se midió la distancia entre las fibras ya que puede mejorar la permeabilidad porque los poros de las nanofibras electrohiladas podrían proporcionar canales de difusión para las moléculas de agua y reducir la resistencia a la transferencia de masa del agua. Las muestras PVA:CNC15%-TrGO presentó un menor diámetro de las fibras electrohiladas debido probablemente a un mayor porcentaje de CNC el cual es un conductor que permite un mayor estiramiento de las fibras. El grado de cristalinidad y la orientación molecular de las fibras mejoran cuando se reduce el diámetro de las fibras hiladas, lo que da como resultado una mayor resistencia mecánica y rigidez. (en el caso de las muestras de electrohilado las membranas con mayor índice de cristalinidad presentaron mayor dureza) PVA:CNC15%-TrGO0.5%.

Con base en los resultados obtenidos, la celulosa puede ser empleada como matriz polimérica y como refuerzo para formar compuestos con excelentes propiedades que permiten su uso en embalaje de alimentos, membranas de intercambio protónico para celdas de combustible y membranas de separación para tratamiento de agua. Concluyendo que además de la fuente de celulosa, influyen los parámetros de aislamiento de la celulosa nanocristalina para mejorar las propiedades de los compuestos.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico a 500 °C aplicado al óxido de grafeno permitió la obtención del TrGO al reducir parcialmente los grupos que contienen oxígeno.

El tratamiento químico realizado con clorito de sodio e hidróxido de sodio al 2 % de concentración, eliminó los componentes no celulósicos, de acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR y con el índice de cristalinidad pasando de 8.77 a 65.69 %.

El diámetro de las fibras de celulosa (Fibras_NaOH) fue de $5.16 \pm 0.13 \mu\text{m}$ con morfología tipo varilla.

El mayor índice de cristalinidad (72.55%) se obtuvo con la muestra CNC100_30 atribuido a una mayor disolución la cual irrumpe entre las capas de celulosa eliminando los componentes amorfos. Por lo tanto, se seleccionó para incorporarse al PES.

Las micrografías de MEB demostraron un posible aislamiento incompleto de la CNC a 45 °C y dos tiempos de hidrólisis (30 y 60 min). Debido que se observaron fibras con diámetros por encima de los 100 nm (. Atribuido a la temperatura optima de hidrólisis para evitar la digestión incompleta de las regiones amorfas de celulosa.

Las membranas de PES obtenidas a 25 kV y 0.20 mL/h mostraron a través de las micrografías MEB, una apariencia con menor cantidad de esferas entre las fibras.

Todas las membranas electrohiladas presentaron la mejor apariencia libre o con menor apariencia de esferas bajo las mismas condiciones de electrohilado (0.20 mL/h, 25 kV).

La muestra PES:rGOt presentó un diámetro menor de fibra ($0.41 \pm 0.1 \mu\text{m}$) comparado con el PES:GO. Ya que, al reducir el óxido de grafeno, posiblemente paso de ser un aislante a ser un semiconductor lo que mejoró el estiramiento de las fibras. También, la muestra PES:CNC-rGOt presentó la mejor apariencia libre de esferas y el menor diámetro de fibra ($0.33 \pm 0.1 \mu\text{m}$), atribuido al rGOt en conjunto con la conductividad de la CNC derivada de la carga negativa del sulfato de los grupos éster en la superficie.

La sinergia de propiedades del polímero en conjunto con la CNC y GO influyó en que la muestra PES:CNC-GO presentara una mayor dureza (34.6 Mpa) comparado con el polímero puro (4.9 Mpa). Ya que, la CNC y el GO tienen una alta resistencia mecánica de 13.2 y entre 23-42 GPa., respectivamente. Además, forman puentes de hidrógeno con el polímero mejorando su dispersión.

Los resultados de ángulo de contacto demostraron que los materiales siguen siendo hidrofóbicos. Sin embargo, disminuyó el ángulo de contacto al agregar 0.5% de CNC. Por tal motivo, se concluyó que las nanofibras electrohiladas de PES, en presencia de CNC, disminuyen la superficie hidrofóbica del PES, debido a que los grupos funcionales hidroxilo de la CNC interactúan con las moléculas del agua formando puentes de hidrógeno lo que mejora la hidrofiliidad.

Cuando las membranas presentaron un pH bajo, los grupos funcionales se protonaron dando lugar a cargas superficiales positivas con puntos isoeléctricos entre pH 4 y pH 5. Mientras que, a mayores pH (pH 6-7), las membranas se volvieron con cargas negativas, debido a la presencia de grupos funcionales altamente electronegativos en GO (grupos funcionales epoxi, hidroxilo y carboxílico) y en CNC (OH) presentes en la membrana PES:CNC-GO y PES:CNC-rGOt.

De acuerdo con los resultados se puede concluir que las membranas híbridas electrohiladas pueden ser empleadas con aplicaciones en tratamiento de agua, debido a que la distancia entre las fibras puede servir como un filtro de materiales orgánicos sólidos, así como canales de difusión para el paso del agua. Además, estas membranas presentaron una mejor dureza comparada con la del polímero puro comercial, mejorando su resistencia a la penetración y una mayor temperatura de degradación térmica con la incorporación de la CNC y estructuras gráficas. La carga de las membranas también permite considerar la aplicación de estas en el tratamiento de agua, debido a que al tener una carga negativa se produce el efecto de selectividad por exclusión de iones, en este caso cargados positivamente y por lo tanto, la posible eliminación de metales pesados presentes en el agua como, Cr^{+2} , Pb^{+2} y algunas sales Na^+ .

RECOMENDACIONES

- Variar la concentración de disolución polimérica para la formación de fibras libres de esferas.
- Evaluar el efecto de distintas concentraciones de Celulosa Nanocristalina.
- Evaluar el efecto de diferentes concentraciones de GO y rGOt.
- Realizar fibras con mayor espesor y evaluar su efecto en la permeabilidad y propiedades mecánicas.
- Evaluar la eficiencia de separación para materiales como aceite y agua de lluvia.

ANEXOS

Presentación oral con el trabajo titulado:

Estudio de nanocompuestos híbridos: Polietersulfona-celulosa nanocrystalina/óxido de grafeno reducido para la eliminación de metales pesados en el agua.



El Gobierno del Estado de Michoacán, a través del Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación, en colaboración con el Tecnológico Nacional de México, campus Instituto Tecnológico de Morelia y el respaldo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología otorgan la presente:

CONSTANCIA

PATRICIA SALAZAR BRAVO; AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA; MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO;

A: **POR LA EXPOSICIÓN DE SU PONENCIA ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS: POLIETERSULFONA-CELULOSA NANOCRISTALINA/ OXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS EN EL AGUA EN EL EJE 1. INVESTIGACIÓN BÁSICA DE LA MESA 1: CIENCIAS NATURALES Y DE MATERIALES**

En el marco de las actividades académicas del



Morelia, Michoacán, a 22 de Octubre de 2021


Biol. María Piedad Trujillo García
Directora General del Instituto de Ciencia
Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán


Dr. José Luis Gil Vázquez
Director del Tecnológico Nacional de México,
campus Instituto Tecnológico de Morelia

Presentación oral con el trabajo titulado:

Structural and morphological study of nanocrystalline cellulose obtained from pineapple plant leaves for application in water treatment.



Presentación oral con el trabajo titulado:

Efecto de la celulosa nanocrystalina como refuerzo en membranas electrohiladas de PES para su aplicación en tratamiento de aguas residuales.



Presentación oral con el trabajo titulado:

Aprovechamiento de residuos agroindustriales para la producción de membranas de intercambio protónico a partir de celulosa nanocristalina y óxido de grafeno reducido: efecto de la temperatura y tiempo de extracción.

La Sociedad Mexicana de Electroquímica
Otorga la presente
CONSTANCIA

A: **P. Salazar Bravo, A. M. Torres Huerta, M. A. Domínguez Crespo,
M. de I. Rojas Torres**

Por su destacada participación en la modalidad
Oral/Presencial, con el trabajo titulado:

**Aprovechamiento de residuos agroindustriales para la producción de
membranas de intercambio protónico a partir de celulosa
nanocristalina y óxido de grafeno reducido: efecto de la temperatura y
tiempo de extracción**

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, **en modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP. Puebla, Pue., México.


Dr. José A. Cabral Miramontes
Presidente del Comité Ejecutivo
SMEQ 2021 - 2023


Dra. Erika Méndez Albores
Presidenta del Comité Organizador
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla







Curso en línea de Tratamiento de aguas residuales con duración de 10 horas.



**GOBIERNO DE
MÉXICO**



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



2020
LEONA VICARIO
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S. C.

OTORGA LA PRESENTE CONSTANCIA A:

PATRICIA SALAZAR BRAVO

POR SU AMABLE PARTICIPACIÓN EN EL CURSO EN LÍNEA DENOMINADO:

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

CON UNA DURACIÓN DE 10 HORAS

DRA. LINDA V. GONZÁLEZ GUTIÉRREZ
Coordinadora del PICYT con
Especialidad en Ingeniería Ambiental
CIDETEQ, S. C.

DRA. ERIKA BUSTOS BUSTOS
Organizadora del Curso en Línea
CIDETEQ, S. C.

31 DE JULIO DE 2020

Curso de Bioplásticos con duración de 6 horas.



**DIPLOMA
DE ACREDITACIÓN**



Otorgado a:

Patricia Salazar Bravo

Por haber cumplido con éxito los criterios y requisitos de evaluación del curso:

BIOPLÁSTICOS



Ing. Juan Alonso Sánchez
Gerente Técnico



Ing. Gerardo Rivera Bello
Gerente de Proyectos

Octubre 2021

Presentación de poster en coloquio interno con el título:

Study of hybrid composites: nanofibers and films of nanocrystalline cellulose reinforced with graphene by electrospinning.



SEP
SECRETARÍA
DE EDUCACIÓN
PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Altamira**
Otorga la presente

CONSTANCIA

A:

P. Salazar-Bravo, Dra. A. M. Torres-Huerta y Dr. M. A. Domínguez-Crespo

Por su destacada participación con el póster:

"Study of hybrid composites: nanofibers and films of nanocrystalline cellulose reinforced with graphene by electrospinning"

En el Coloquio Interno del Seminario Departamental, que se llevó a cabo el 13 de junio de manera virtual.

"LA TÉCNICA AL SERVICIO DE LA PATRIA"

Altamira, Tamaulipas, 13 de junio del 2022.



Dr. Edgar Onofre Bustamante

Director

REFERENCIAS

- Abazari, S., Shamsipur, A., & Bakhsheshi-Rad, H. R. (2023). Synergistic effect of hybrid reduced graphene oxide (rGO) and carbon nanotubes (CNTs) reinforcement on microstructure, mechanical and biological properties of magnesium-based composite. *Materials Chemistry and Physics*, 301, 127543. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127543>
- Abd Halim, N. S., Wirzal, M. D. H., Hizam, S. M., Bilad, M. R., Nordin, N. A. H. M., Sambudi, N. S., . . . Yusoff, A. R. M. (2021). Recent Development on Electrospun Nanofiber Membrane for Produced Water Treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104613. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104613>
- Abdul Mannan, H., Mukhtar, H., Shima Shaharun, M., Roslee Othman, M., & Murugesan, T. (2016). Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(5). doi:<https://doi.org/10.1002/app.42946>
- Abdul Rahman, N. H., Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., & Abdul Rahman, N. (2017). Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Tea Leaf Waste Fibers. *Polymers*, 9(11), 588.
- Abdullah, N., Rahman, M. A., Dzarfan Othman, M. H., Jaafar, J., & Ismail, A. F. (2018). Chapter 2 - Membranes and Membrane Processes: Fundamentals. In A. Basile, S. Mozia, & R. Molinari (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 45-70): Elsevier.
- Aboamara, N. M., Mohamed, A., Salama, A., Osman, T. A., & Khattab, A. (2018). An effective removal of organic dyes using surface functionalized cellulose acetate/graphene oxide composite nanofibers. *Cellulose*, 25, 4155-4166.
- Ahmadijokani, F., Ahmadipouya, S., Molavi, H., & Arjmand, M. (2019). Amino-silane-grafted NH₂-MIL-53(Al)/polyethersulfone mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Dalton Transactions*, 48(36), 13555-13566. doi:10.1039/C9DT02328C
- Al-Ghafri, B., Kyaw, H. H., Al-Abri, M., & Lau, W.-J. (2022). Performance study of novel PES membrane using electrospray deposition method for organic contaminants separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 186, 73-81. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.028>
- Alarcón-Moyano, J., Acuña, D., Matiacevich, S., Caballero, L., Melo, F., Quero, F., & Díaz-Calderón, P. (2023). Physico-chemical and structural characterization of cellulose nanocrystals obtained by two drying methods: Freeze-drying and spray-drying. *Food Hydrocolloids*, 140, 108571. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108571>
- Albetran, H., Dong, Y., & Low, I. M. (2015). Characterization and optimization of electrospun TiO₂/PVP nanofibers using Taguchi design of experiment method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 292-300. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.05.001>
- Ali, A., Hasan, A., & Negi, Y. S. (2022). Effect of cellulose nanocrystals on xylan/chitosan/nano β -TCP composite matrix for bone tissue engineering. *Cellulose*, 29(10), 5689-5709. doi:10.1007/s10570-022-04607-5
- Alias, N., & Zulkifly, A. (2017). Microwave-assisted extraction of phenolic compound from pineapple skins: The optimum operating condition and comparison with soxhlet

- extraction. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21, 690-699. doi:10.17576/mjas-2017-2103-18
- Alkhouzaam, A., & Qiblawey, H. (2021). Functional GO-based membranes for water treatment and desalination: Fabrication methods, performance and advantages. A review. *Chemosphere*, 274, 129853. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129853>
- Almashhadani, A. Q., Leh, C. P., Chan, S.-Y., Lee, C. Y., & Goh, C. F. (2022). Nanocrystalline cellulose isolation via acid hydrolysis from non-woody biomass: Importance of hydrolysis parameters. *Carbohydrate Polymers*, 286, 119285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119285>
- Asem, M., Noraini Jimat, D., Huda Syazwani Jafri, N., Mohd Fazli Wan Nawawi, W., Fadhilah Mohamed Azmin, N., & Firdaus Abd Wahab, M. (2021). Entangled cellulose nanofibers produced from sugarcane bagasse via alkaline treatment, mild acid hydrolysis assisted with ultrasonication. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.03.003>
- Ashori, A., Rafieyan, F., Kian, F., Jonoobi, M., & Rezaei Tavabe, K. (2019). Effect of cellulose nanocrystals on performance of polyethersulfone nanocomposite membranes using electrospinning technique. *Polymer Composites*, 40(S1), E835-E841. doi:<https://doi.org/10.1002/pc.25046>
- Asmatulu, R., & Khan, W. (2019). Introduction to electrospun nanofibers. In (pp. 1-15).
- Awad, R., Haghghat Mamaghani, A., Boluk, Y., & Hashisho, Z. (2021). Synthesis and characterization of electrospun PAN-based activated carbon nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals for adsorption of VOCs. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128412. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128412>
- Azile, N., Anele, M., Richard, M. M., & Philiswa, N. N. (2018). Wastewater Treatment Using Membrane Technology. In Y. Taner (Ed.), *Wastewater and Water Quality* (pp. Ch. 2). Rijeka: IntechOpen.
- Aziz, M. A., Zubair, M., & Saleem, M. (2021). Development and testing of cellulose nanocrystal-based concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00761. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00761>
- Balcik-Canbolat, C., & Van der Bruggen, B. (2020). Efficient removal of dyes from aqueous solution: the potential of cellulose nanocrystals to enhance PES nanocomposite membranes. *Cellulose*, 27(9), 5255-5266. doi:10.1007/s10570-020-03157-y
- Behdarvand, F., Valamohammadi, E., Tofighy, M. A., & Mohammadi, T. (2021). Polyvinyl alcohol/polyethersulfone thin-film nanocomposite membranes with carbon nanomaterials incorporated in substrate for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104650. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104650>
- Behroozi, A. H., Al-Shaeli, M., & Vatanpour, V. (2023). Fabrication and modification of nanofiltration membranes by solution electrospinning technique: A review of influential factors and applications in water treatment. *Desalination*, 558, 116638. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116638>
- Bhadra, J., Abdulkareem, A., & Al-Thani, N. (2019). 6 - Nanotechnology in Decontamination. In G. Z. Kyzas & A. C. Mitropoulos (Eds.), *Composite Nanoadsorbents* (pp. 119-137): Elsevier.

- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Carpenter, A. W., de Lannoy, C.-F., & Wiesner, M. R. (2015). Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science & Technology*, 49(9), 5277-5287. doi:10.1021/es506351r
- Castro-Muñoz, R., González-Melgoza, L. L., & García-Depraect, O. (2021). Ongoing progress on novel nanocomposite membranes for the separation of heavy metals from contaminated water. *Chemosphere*, 270, 129421. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129421>
- Cho, C.-J., Chang, Y.-S., Lin, Y.-Z., Jiang, D.-H., Chen, W.-H., Lin, W.-Y., . . . Kuo, C.-C. (2020). Green electrospun nanofiber membranes filter prepared from novel biomass thermoplastic copolyester: Morphologies and filtration properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 106, 206-214. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.11.002>
- Chu, Z., Chen, K., Xiao, C., Ling, H., & Hu, Z. (2020). Performance improvement of polyethersulfone ultrafiltration membrane containing variform inorganic nano-additives. *Polymer*, 188, 122160. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122160>
- Cui, J., Li, F., Wang, Y., Zhang, Q., Ma, W., & Huang, C. (2020). Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications. *Separation and Purification Technology*, 250, 117116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117116>
- Dalli, S. S., Uprety, B. K., Samavi, M., Singh, R., & Rakshit, S. K. (2018). Nanocrystalline Cellulose: Production and Applications. In R. Prasad, A. K. Jha, & K. Prasad (Eds.), *Exploring the Realms of Nature for Nanosynthesis* (pp. 385-405). Cham: Springer International Publishing.
- Daniyal, W. M. E. M. M., Fen, Y. W., Eddin, F. B. K., Abdullah, J., & Mahdi, M. A. (2022). Surface plasmon resonance assisted optical characterization of nickel ion solution and nanocrystalline cellulose-graphene oxide thin film for sensitivity enhancement analysis. *Physica B: Condensed Matter*, 414292. doi:<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414292>
- Dhali, K., Ghasemlou, M., Daver, F., Cass, P., & Adhikari, B. (2021). A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of The Total Environment*, 775, 145871. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145871>
- Du, C., Du, T., Zhou, J., Zhu, Y., Jia, X., & Cheng, Y. (2022). Enhanced Stability and Mechanical Properties of a Graphene-Protein Nanocomposite Film by a Facile Non-Covalent Self-Assembly Approach. *Nanomaterials*, 12, 1181. doi:10.3390/nano12071181
- Duan, D., Zhang, Y., Li, J., Huang, L., Xu, Z., Zhang, Y., . . . Ruan, R. (2023). Synthesis of nanocrystalline cellulose induced hierarchical porous ZSM-5 for catalytic conversion of low-density polyethylene. *Fuel*, 331, 125757. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125757>
- Dwivedi, C., Pandey, I., Pandey, H., Ramteke, P. W., Pandey, A. C., Mishra, S. B., & Patil, S. (2017). Chapter 9 - Electrospun Nanofibrous Scaffold as a Potential Carrier of Antimicrobial Therapeutics for Diabetic Wound Healing and Tissue Regeneration. In A. M. Grumezescu (Ed.), *Nano- and Microscale Drug Delivery Systems* (pp. 147-164): Elsevier.

- Eskitoros-Togay, Ş. M., Bulbul, Y. E., Cinar, Z. K., Sahin, A., & Dilsiz, N. (2023). Fabrication of PVP/sulfonated PES electrospun membranes decorated by sulfonated halloysite nanotubes via electrospinning method and enhanced performance of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(1), 280-290. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.09.214>
- Fareez, I. M., Ibrahim, N. A., Wan Yaacob, W. M. H., Mamat Razali, N. A., Jasni, A. H., & Abdul Aziz, F. (2018). Characteristics of cellulose extracted from Josapine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. *Cellulose*, 25(8), 4407-4421. doi:10.1007/s10570-018-1878-0
- Fitriani, F., Aprilia, S., Arahman, N., Bilad, M. R., Amin, A., Huda, N., & Roslan, J. (2021). Isolation and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Isolated from Pineapple Crown Leaf Fiber Agricultural Wastes Using Acid Hydrolysis. *13*(23), 4188.
- Fryczkowska, B., Binias, D., Slusarczyk, C., Fabia, J., & Janicki, J. (2018). Properties and application of cellulose membranes with graphene oxide addition for removal of heavy metals from aqueous solutions. *Desalination and water treatment*, 117. doi:10.5004/dwt.2018.22094
- Gohil, J. M., & Choudhury, R. R. (2019). Chapter 2 - Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. In S. Thomas, D. Pasquini, S.-Y. Leu, & D. A. Gopakumar (Eds.), *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 25-57): Elsevier.
- Gong, J., Li, J., Xu, J., Xiang, Z., & Mo, L. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7(53), 33486-33493. doi:10.1039/C7RA06222B
- Gonzales, H., Yañez, A., Morón, V., & Salvatierra, D. (2020). Electrospinning: Advances and applications in the field of biomedicine. *Revista de la Facultad de Medicina Humana*, 20, 706-713. doi:10.25176/RFMH.v20i4.3004
- Hachaichi, A., Kouini, B., Kian, L. K., Asim, M., & Jawaid, M. (2021). Extraction and Characterization of Microcrystalline Cellulose from Date Palm Fibers using Successive Chemical Treatments. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(6), 1990-1999. doi:10.1007/s10924-020-02012-2
- Hadi, A., Karimi-Sabet, J., Nikkho, S., & Dastbaz, A. (2021). Fabrication of ZIF-8/polyethersulfone (PES) mixed matrix hollow fiber membranes for O₂/N₂ separation. *Chemical Papers*, 75(8), 4129-4145. doi:10.1007/s11696-021-01642-7
- Haider, A., Haider, S., & Kang, I.-K. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165-1188. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- He, P., Zhang, F., Zhang, Y., & Chen, H. (2023). Multifunctional fly ash-based GO/geopolymer composite membrane for efficient oil-water separation and dye degradation. *Ceramics International*, 49(2), 1855-1864. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.149>
- Hoang, M. T., Pham, T. D., Verheyen, D., Nguyen, M. K., Pham, T. T., Zhu, J., & Van der Bruggen, B. (2020). Fabrication of thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals for removal of Cu(II) and Pb(II). *Chemical Engineering Science*, 228, 115998. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115998>
- Hosseini, S. M., Amini, S. H., Khodabakhshi, A. R., Bagheripour, E., & Van der Bruggen, B. (2018). Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone

- based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 169-178. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.017>
- Huang, H.-H., Joshi, R. K., De Silva, K. K. H., Badam, R., & Yoshimura, M. (2019). Fabrication of reduced graphene oxide membranes for water desalination. *Journal of Membrane Science*, 572, 12-19. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.085>
- Ismail, N. M., Ismail, A. F., Mustafa, A., Zulhairun, A. K., & Nordin, N. A. H. M. (2016). Enhanced carbon dioxide separation by polyethersulfone (PES) mixed matrix membranes deposited with clay. 36(1), 65-78. doi:10.1515/polyeng-2015-0048
- Jose, A. J., Kappen, J., & Alagar, M. (2018). 2 - Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. In S. Thomas, P. Balakrishnan, & M. S. Sreekala (Eds.), *Fundamental Biomaterials: Polymers* (pp. 21-35): Woodhead Publishing.
- Karim, Z., Mathew, A. P., Kokol, V., Wei, J., & Grahn, M. (2016). High-flux affinity membranes based on cellulose nanocomposites for removal of heavy metal ions from industrial effluents. *RSC Advances*, 6(25), 20644-20653. doi:10.1039/C5RA27059F
- Kassim, N., Mohamed, A., Zainudin, E., Zakaria, S., Azman, S., & Abdullah, H. (2019). Isolation and characterization of macerated cellulose from pineapple leaf. *BioResources*, 14, 1198-1209. doi:10.15376/biores.14.1.1198-1209
- Khayet, M., & García-Payo, M. C. (2009). X-Ray diffraction study of polyethersulfone polymer, flat-sheet and hollow fibers prepared from the same under different gas-gaps. *Desalination*, 245(1), 494-500. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.013>
- Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., . . . Rodrigo-Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 236, 124364. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124364>
- Kusmono, Listyanda, R. F., Wildan, M. W., & Ilman, M. N. (2020). Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis. *Heliyon*, 6(11), e05486. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05486>
- Kusworo, T. D., Kumoro, A. C., Aryanti, N., & Utomo, D. P. (2021). Removal of organic pollutants from rubber wastewater using hydrophilic nanocomposite rGO-ZnO/PES hybrid membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106421. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106421>
- Le, G. T. T., Manyam, J., Opaprakasit, P., Chanlek, N., Grisdanurak, N., & Sreearunothai, P. (2018). Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities. *Diamond and Related Materials*, 89, 246-256. doi:<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.006>
- Lemos, H. G., Ragio, R. A., Conceição, A. C. S., Venancio, E. C., Mierzwa, J. C., & Subtil, E. L. (2021). Assessment of mixed matrix membranes (MMMs) incorporated with graphene oxide (GO) for co-treatment of wastewater and landfill leachate (LFL) in a membrane bioreactor (MBR). *Chemical Engineering Journal*, 425, 131772. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131772>
- Lessan, F., Karimi, M., Bañuelos, J. L., & Foudazi, R. (2020). Phase separation and performance of polyethersulfone/cellulose nanocrystals membranes. *Polymer*, 186, 121969. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121969>

- Li, D., & Xia, Y. (2004). Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*, 16(14), 1151-1170. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200400719>
- López-Oyama, A. B., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Onofre-Bustamante, E., Gámez-Corrales, R., & Cayetano-Castro, N. (2018). Electrochemical alternative to obtain reduced graphene oxide by pulse potential: Effect of synthesis parameters and study of corrosion properties. *Diamond and Related Materials*, 88, 167-188. doi:<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.04.014>
- Lv, J., Zhang, G., Zhang, H., & Yang, F. (2018). Graphene oxide-cellulose nanocrystal (GO-CNC) composite functionalized PVDF membrane with improved antifouling performance in MBR: Behavior and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 352, 765-773. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.088>
- Lyu, J., Wen, X., Kumar, U., You, Y., Chen, V., & Joshi, R. K. (2018). Separation and purification using GO and r-GO membranes. *RSC Advances*, 8(41), 23130-23151. doi:10.1039/C8RA03156H
- M. Aboamara, N., Mohamed, A., Salama, A., Khattab, A., & Osman, T. (2017). Characterization and mechanical properties of electrospun cellulose acetate/graphene oxide composite nanofibers. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 26, 1-5. doi:10.1080/15376494.2017.1410914
- Ma, H., & Hsiao, B. S. (2018). Current Advances on Nanofiber Membranes for Water Purification Applications. In M. L. Focarete, C. Gualandi, & S. Ramakrishna (Eds.), *Filtering Media by Electrospinning: Next Generation Membranes for Separation Applications* (pp. 25-46). Cham: Springer International Publishing.
- Macías-Almazán, A., Lois-Correa, J. A., Domínguez-Crespo, M. A., López-Oyama, A. B., Torres-Huerta, A. M., Brachetti-Sibaja, S. B., & Rodríguez-Salazar, A. E. (2020). Influence of operating conditions on proton conductivity of nanocellulose films using two agroindustrial wastes: Sugarcane bagasse and pinewood sawdust. *Carbohydrate Polymers*, 238, 116171. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116171>
- Madaeni, S. S., Ghaemi, N., & Rajabi, H. (2015). 1 - Advances in polymeric membranes for water treatment. In A. Basile, A. Cassano, & N. K. Rastogi (Eds.), *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (pp. 3-41). Oxford: Woodhead Publishing.
- Maheshwari, U., Varshney, D., Deshpande, D., & Ghodke, S. (2023). Development and Utilizing Graphene Oxide for the Wastewater Treatment: An Experimental Evaluation. *Materials Today: Proceedings*, 78, 23-27. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.086>
- Makhetha, T. A., & Moutloali, R. M. (2018). Antifouling properties of Cu(tpa)@GO/PES composite membranes and selective dye rejection. *Journal of Membrane Science*, 554, 195-210. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.003>
- Mao, Z., Li, J., Huang, W., Jiang, H., Zimba, B. L., Chen, L., . . . Wu, Q. (2018). Preparation of poly(lactic acid)/graphene oxide nanofiber membranes with different structures by electrospinning for drug delivery. *RSC Advances*, 8(30), 16619-16625. doi:10.1039/C8RA01565A
- Mishra, R., Militky, J., & Venkataraman, M. (2019). 2 - Electrospun nanofibers. In R. Mishra & J. Militky (Eds.), *Nanotechnology in Textiles* (pp. 35-161): Woodhead Publishing.
- Mohammad Ali Zadeh, M., Keyanpour-Rad, M., & Ebadzadeh, T. (2014). Effect of viscosity of polyvinyl alcohol solution on morphology of the electrospun mullite nanofibres.

- Mohammed, N., Grishkewich, N., & Tam, K. C. (2018). Cellulose nanomaterials: promising sustainable nanomaterials for application in water/wastewater treatment processes. *Environmental Science: Nano*, 5(3), 623-658. doi:10.1039/C7EN01029J
- Moradi, G., Rahimi, M., & Zinadini, S. (2021). Antifouling nanofiltration membrane via tetrathioterephthalate coating on aniline oligomers-grafted polyethersulfone for efficient dye and heavy metal ion removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104717. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104717>
- Moreno, G., RAMÍREZ-AMADOR, K., ESQUIVEL ALFARO, M., & Jiménez Villalta, G. (2018). Isolation and characterization of nanocellulose obtained from industrial crop waste resources by using mild acid hydrolysis.
- Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Diez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 32(1), 15-20. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1)
- Naduparambath, S., T.V, J., V, S., M.P, S., Balan, A. K., & E, P. (2018). Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydrate Polymers*, 180, 13-20. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.088>
- Nagy, E. (2019). Chapter 15 - Nanofiltration. In E. Nagy (Ed.), *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer (Second Edition)* (pp. 417-428): Elsevier.
- Nazri, A. I., Ahmad, A. L., & Hussin, M. H. (2023). One-pot preparation of a carboxylated nanocrystalline cellulose from oil palm fronds as hydrophilic additive for enhancement of membrane permeability and anti-fouling properties. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103516. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103516>
- Neenu, K. V., Midhun Dominic, C. D., Begum, P. M. S., Parameswaranpillai, J., Kanoth, B. P., David, D. A., . . . Badawi, M. (2022). Effect of oxalic acid and sulphuric acid hydrolysis on the preparation and properties of pineapple pomace derived cellulose nanofibers and nanopapers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, 1745-1759. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.138>
- Nqombolo, A., Mpupa, A., Moutloali, R., & Nomngongo, P. (2018). Wastewater Treatment Using Membrane Technology. In.
- Obotey Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes (Basel)*, 10(5). doi:10.3390/membranes10050089
- Okutan, N., Terzi, P., & Altay, F. (2014). Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. *Food Hydrocolloids*, 39, 19-26. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.022>
- Peres, B. U., Vidotti, H. A., de Carvalho, L. D., Manso, A. P., Ko, F., & Carvalho, R. M. (2019). Nanocrystalline cellulose as a reinforcing agent for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Journal of Oral Biosciences*, 61(1), 37-42. doi:<https://doi.org/10.1016/j.job.2018.09.002>
- Peresin, M. S., Habibi, Y., Zoppe, J. O., Pawlak, J. J., & Rojas, O. J. (2010). Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization. *Biomacromolecules*, 11(3), 674-681. doi:10.1021/bm901254n
- PÉrez, S., & Samain, D. (2010). Structure and Engineering of Celluloses. In D. Horton (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* (Vol. 64, pp. 25-116): Academic Press.

- Pinheiro, I. F., Ferreira, F. V., Alves, G. F., Rodolfo, A., Morales, A. R., & Mei, L. H. I. (2019). Biodegradable PBAT-Based Nanocomposites Reinforced with Functionalized Cellulose Nanocrystals from *Pseudobombax munguba*: Rheological, Thermal, Mechanical and Biodegradability Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(4), 757-766. doi:10.1007/s10924-019-01389-z
- Prado, K. S., & Spinacé, M. A. S. (2019). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. *Int J Biol Macromol*, 122, 410-416. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.10.187
- Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P., & Singh, R. (2018). Chapter 1 - Introduction to Membranes. In M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal, & R. Singh (Eds.), *Interface Science and Technology* (Vol. 25, pp. 1-37): Elsevier.
- Purnamasari, W., Budiastanti, T. A., Aminatun, A., Rahmah, U., Sumarsih, S., Chang, J.-Y., & Fahmi, M. Z. (2022). Naproxen release behaviour from graphene oxide/cellulose acetate composite nanofibers. *RSC Advances*, 12(13), 8019-8029. doi:10.1039/D1RA09293F
- Rahaman, S., Mukherjee, M., & Sarkhel, G. (2016). Controlled sulfonation of poly(ether sulfone) using phthalic anhydride as catalyst and its membrane performance for fuel cell application. *Carbon: Science and Technology*, 8, 165-174.
- Rao Kotni, T., Pandey, S., Shekhar, S., Ranjan, R., & Sarthi Srivastava, P. (2023). Synthesis of PVA nano fibers by using electrospinning. *Materials Today: Proceedings*, 80, 1158-1161. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.124>
- Ren, J., Yang, X., Yan, W., Feng, X., Zhao, Y., & Chen, L. (2022). mPEG-b-PES-b-mPEG-based candidate hemodialysis membrane with enhanced performance in sieving, flux, and hemocompatibility. *Journal of Membrane Science*, 657, 120680. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120680>
- Rivero, P. J., Rosagaray, I., Fuertes, J. P., Palacio, J. F., & Rodríguez, R. J. (2020). Designing Multifunctional Protective PVC Electrospun Fibers with Tunable Properties. *12*(9), 2086.
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). Chapter 13 - Biopolymers. In A. Rudin & P. Choi (Eds.), *The Elements of Polymer Science & Engineering (Third Edition)* (pp. 521-535). Boston: Academic Press.
- Rural, S. d. A. y. D. (2017a). México dentro de los 10 productores mundiales de piña. Retrieved from <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/se-afianza-mexico-dentro-de-los-10-productores-mundiales-de-piña>
- Rural, S. d. A. y. D. (2017b). Planeación Agrícola nacional piña mexicana
- Sadasivuni, K. K., Kafy, A., Kim, H.-C., Ko, H.-U., Mun, S., & Kim, J. (2015). Reduced graphene oxide filled cellulose films for flexible temperature sensor application. *Synthetic Metals*, 206, 154-161. doi:<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.05.018>
- Sadidi, M., Hajilary, N., & Abbasi, F. (2023). Fabrication of a new composite membrane consisting of MXene/PES /PEI for biofuel dehydration via pervaporation. *Results in Engineering*, 18, 101071. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101071>
- Safarpour, M., Najjarizad-Peyvasti, S., Khataee, A., & Karimi, A. (2022). Polyethersulfone ultrafiltration membranes incorporated with CeO₂/GO nanocomposite for enhanced fouling resistance and dye separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107533. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107533>
- Sandoval-Olvera, I., Villafaña-López, L., Reyes-Aguilera, J., Avila-Rodriguez, M., Razo-Lazcano, T., & Gonzalez-Muñoz, P. (2017). Surface modification of

- polyethersulfone membranes with goethite through self-assembly. *Desalination and water treatment*, 65, 199. doi:10.5004/dwt.2017.20302
- Santos, R. M. d., Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.049>
- Sathirapongsasuti, N., Panaksri, A., Boonyagul, S., Chutipongtanate, S., & Tanadchangsang, N. (2021). Electrospun Fibers of Polybutylene Succinate/Graphene Oxide Composite for Syringe-Push Protein Absorption Membrane. *Polymers*, 13(13). doi:10.3390/polym13132042
- Scheepers, D., de Keizer, J., Borneman, Z., & Nijmeijer, K. (2023). The pH as a tool to tailor the performance of symmetric and asymmetric layer-by-layer nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 670, 121320. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121320>
- Sener, A. G., Altay, A. S., & Lokumcu Altay, F. (2011). *Effect of voltage on morphology of electrospun nanofibers*.
- Seta, F. T., An, X., Liu, L., Zhang, H., Yang, J., Zhang, W., . . . Liu, H. (2020). Preparation and characterization of high yield cellulose nanocrystals (CNC) derived from ball mill pretreatment and maleic acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 234, 115942. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115942>
- Shami, R., Sabir, A., Iqbal, S. S., Gull, N., Zohra, R., & Khan, S. M. (2023). Synergistic effect of GO/ZnO loading on the performance of cellulose acetate/chitosan blended reverse osmosis membranes for NOM rejection. *Heliyon*, 9(3), e13736. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13736>
- Shang, Y. U., Zhang, D., Liu, Y., & Guo, C. (2015). Preliminary comparison of different reduction methods of graphene oxide. *Bulletin of Materials Science*, 38(1), 7-12. doi:10.1007/s12034-014-0794-7
- Shao, Y., Wang, Y., Zhu, D., Xiong, X., Tian, Z., Balakin, A. V., . . . Zhu, Y. (2022). Measuring heavy metal ions in water using nature existed microalgae as medium based on terahertz technology. *Journal of Hazardous Materials*, 435, 129028. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129028>
- Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100164>
- Smith, A. T., LaChance, A. M., Zeng, S., Liu, B., & Sun, L. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 1(1), 31-47. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
- Snowdon, M., & Liang, R. (2018). Electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment.
- Soman, P., Fozdar, D. Y., Lee, J. W., Phadke, A., Varghese, S., & Chen, S. (2012). A three-dimensional polymer scaffolding material exhibiting a zero Poisson's ratio. *Soft Matter*, 8(18), 4946-4951. doi:10.1039/C2SM07354D
- Sun, B., Zhang, M., Hou, Q., Liu, R., Wu, T., & Si, C. (2016). Further characterization of cellulose nanocrystal (CNC) preparation from sulfuric acid hydrolysis of cotton fibers. *Cellulose*, 23(1), 439-450. doi:10.1007/s10570-015-0803-z

- Sun, J., Qian, X., Wang, Z., Zeng, F., Bai, H., & Li, N. (2020). Tailoring the microstructure of poly(vinyl alcohol)-intercalated graphene oxide membranes for enhanced desalination performance of high-salinity water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 599, 117838. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117838>
- T. M, S., Arshad, A. B., Lin, P. T., Widakdo, J., H. K, M., Austria, H. F. M., . . . Hung, W.-S. (2021). A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues. *RSC Advances*, 11(16), 9638-9663. doi:10.1039/D1RA00060H
- Umamathy, M., & Gnanasambandam, S. (2018). Preparation and characterization of pineapple leaf cellulose nanocrystal reinforced gelatin bio-nanocomposite with antibacterial banana leaf extract for food packaging application. *New Journal of Chemistry*, 42. doi:10.1039/C8NJ02973C
- V. B, A., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2022). Synergic effect of PVP and PEG hydrophilic additives on porous polyethersulfone (PES) membranes: preparation, characterization and biocompatibility. *Journal of Polymer Research*, 29(7), 266. doi:10.1007/s10965-021-02868-5
- Voisin, H., Bergström, L., Liu, P., & Mathew, A. P. (2017). Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. *Nanomaterials*, 7(3). doi:10.3390/nano7030057
- Wahyuningsih, K., Iriani, E., & Fahma, F. (2016). Utilization of cellulose from pineapple leaf fibers as nanofiller in polyvinyl alcohol-based film. 16, 181-189. doi:10.14499/ijc-v16i2p181-189
- Wang, Q., Shao, Z., Jiang, J., Liu, Y., Wang, X., Li, W., & Zheng, G. (2022). One-Step Preparation of PVDF/GO Electrospun Nanofibrous Membrane for High-Efficient Adsorption of Cr(VI). *Nanomaterials*, 12(18). doi:10.3390/nano12183115
- Wang, R., Liu, Y., Li, B., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2012). Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 392-393, 167-174. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.019>
- Wu, L., Wang, H., Xu, T. W., & Xu, Z. L. (2017). Chapter 12 - Polymeric Membranes. In L. Y. Jiang & N. Li (Eds.), *Membrane-Based Separations in Metallurgy* (pp. 297-334). Amsterdam: Elsevier.
- Wu, X., Xie, Z., Wang, H., Zhao, C., Ng, D., & Zhang, K. (2018). Improved filtration performance and antifouling properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes by blending with carboxylic acid functionalized polysulfone. *RSC Advances*, 8(14), 7774-7784. doi:10.1039/C7RA12447C
- Xing, L., Gu, J., Zhang, W., Tu, D., & Hu, C. (2018). Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. *Carbohydrate Polymers*, 192, 184-192. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.042>
- Yan, L., Zhang, Q., Wang, Z., & Pu, J. (2018). A Graphene Oxide Nanofiltration Membrane Intercalated with Cellulose Nano-crystals. *BioResources*, 13. doi:10.15376/biores.13.4.9116-9131
- Yang, W., & Cao, M. (2022). Study on the difference in adsorption performance of graphene oxide and carboxylated graphene oxide for Cu(II), Pb(II) respectively and mechanism analysis. *Diamond and Related Materials*, 129, 109332. doi:<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109332>
- Yang, Z.-z., Zheng, Q.-b., Qiu, H.-x., Li, J., & Yang, J.-h. (2015). A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst. *New*

Carbon Materials, 30(1), 41-47. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(15\)60174-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(15)60174-3)

- Yu, L., Zhang, Y., Zhang, B., Liu, J., Zhang, H., & Song, C. (2013). Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. *Journal of Membrane Science*, 447, 452-462. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.042>
- Zhang, D., Karkooti, A., Liu, L., Sadrzadeh, M., Thundat, T., Liu, Y., & Narain, R. (2018). Fabrication of antifouling and antibacterial polyethersulfone (PES)/cellulose nanocrystals (CNC) nanocomposite membranes. *Journal of Membrane Science*, 549, 350-356. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.034>
- Zhang, Y.-p., Xu, J.-j., Sun, Z.-h., Li, C.-z., & Pan, C.-x. (2011). Preparation of graphene and TiO₂ layer by layer composite with highly photocatalytic efficiency. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 467-471. doi:[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60084-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60084-7)
- Zhou, L., Li, C. L., Chang, P. T., Tan, S. H., Ahmad, A. L., & Low, S. C. (2022). Intrinsic microspheres structure of electrospun nanofibrous membrane with rational superhydrophobicity for desalination via membrane distillation. *Desalination*, 527, 115594. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115594>
- Zuo, Q., Zheng, H., Zhang, P., Zhang, Y., Zhang, J., & Zhang, B. (2023). Facile green preparation of single- and two-component modified activated carbon fibers for efficient trace heavy metals removal from drinking water. *Chemosphere*, 316, 137799. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137799>