

Obtención de Nanocelulosa a partir de Celulosa de Puntas de Abacá

M. Herrera, L. Sinche y O. Bonilla

Departamento de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador

Obtaining Nanocellulose from cellulose of Abaca tips

Obtenció de Nanocel·lulosa a partir de Cel·lulosa de Punttes de Abacà

RECEIVED: 19 SEPTEMBER 2018; REVISED: 18 FEBRUARY 2019; ACCEPTED: 4 MARCH 2019

SUMMARY

Abaca tips are currently considered waste, but they contain percentages of cellulose greater than 70 %, therefore they are ideal for obtaining cellulose nanocrystals (CNCs). The aim of this work was to obtain CNCs from cellulose pulp of abaca tips by acid hydrolysis. The first step was to get cellulose by pulping process with NaOH to remove lignin and other unwanted components. Subsequently, best reaction time and acid/cellulose ratio conditions were searched, to get CNCs with high crystallinity percentage and yield. Conditions used were acid hydrolysis with H_2SO_4 64 % (w/w) at a constant temperature of 45 °C with hydrolysis times of 15, 30, 45 and 60 min and acid/cellulose ratios of 10, 11,5 and 13 mL/g. Best reaction time and acid/cellulose ratio were 45 min and 10 mL/g, which produced cellulose nanocrystals type I β with dimensions of: 4,69 nm of thickness and 300,90 nm of length, with a yield of 7,94 % and a crystallinity of 82,26 %. Shorter hydrolysis times (15 and 30 min) failed to obtain nanocrystals; while longer times (60 min), its managed to obtain CNCs, but with low yields (4.23%).

Keywords: abaca tips, cellulose, nanocellulose, acid hydrolysis.

RESUMEN

Las puntas de abacá, actualmente consideradas como residuos, contienen porcentajes de celulosa mayores a 70 %, por lo que son ideales para obtener nanocristales de celulosa (NCC). El presente trabajo buscó aislar NCC a partir de pulpa de celulosa de puntas de abacá, mediante hidrólisis ácida. Inicialmente se obtuvo celulosa mediante procesos de pulpaje con NaOH, para retirar la lignina y otros componentes indeseados. Posteriormente, se buscaron las mejores

condiciones de tiempo de reacción y relación ácido/celulosa para producir NCC de alta cristalinidad y con alto rendimiento, para lo cual se probó el aislamiento y purificaron de las zonas cristalinas de la celulosa mediante hidrólisis ácida con H_2SO_4 64 % (p/p) a una temperatura de 45 °C, tiempos de 15, 30, 45 y 60 min y relaciones ácido/celulosa de 10, 11,5 y 13 mL/g. Las mejores condiciones fueron a 45 min y 10 mL/g, que produjeron nanocristales de celulosa tipo I β de: 4,69 nm de espesor y 300,90 nm de longitud, con un rendimiento de 7,94 % y una cristalinidad del 82,26 %. Tiempos menores de hidrólisis (15 y 30 min) no lograron obtener nanocristales; mientras que tiempos mayores (60 min), lograron obtener NCC, pero con rendimientos bajos (4,23 %).

Palabras clave: puntas de abacá, celulosa, nanocelulosa, hidrólisis ácida.

RESUM

Les punttes de abacà, actualment considerades com a residus, contenen percentatges de cel·lulosa superiors al 70%, i per això són ideals per obtenir nanocristalls de cel·lulosa (NCC). El present treball busca aïllar NCC a partir de polpa de cel·lulosa de punttes de abacà, mitjançant hidròlisi àcida. Inicialment es va obtenir cel·lulosa mitjançant processos de producció de polpa amb NaOH, per retirar la lignina i altres components no desitjats. Posteriorment, es van buscar les millors condicions de temps de reacció i relació àcid/cel·lulosa per produir NCC d'alta cristallinitat i amb alt rendiment, per a això es va provar l'aïllament i van purificar de les zones cristal·lines de la cel·lulosa mitjançant hidròlisi àcida amb H_2SO_4 el 64% (p/p) a una temperatura de 45 °C, temps de 15, 30, 45 i 60 min i

*Corresponding author: omar.bonilla@epn.edu.ec

relacions àcid/cel·lulosa de 10, 11,5 i 13 ml / g. Les millors condicions van anar a 45 min i 10 ml/g, que van produir nanocristalls de cel·lulosa tipus I β de: 4,69 nm de gruix i 300,90 nm de longitud, amb un rendiment de 7,94% i un caràcter cristal·lí del 82,26%. Temps menors d'hidròlisi (15 i 30 min) no van aconseguir obtenir nanocristalls; mentre que temps grans (60 min), van aconseguir obtenir NCC, però amb rendiments baixos (4,23%).

Paraules clau: Puntes de abacà; cel·lulosa; Nanocel·lulosa; hidròlisi àcida

1. INTRODUCCIÓN

Muchos estudios se han realizado sobre el aislamiento de nanocelulosa (NCC) a partir de diversas fuentes de celulosa natural, así, por ejemplo, el raquis de banano, la pulpa de madera o la paja de arroz se han utilizado como materia prima para la obtención de nanocristales celulósicos^{1,2,3}, cuyo conjunto único de propiedades permiten su uso en una amplia variedad de campos tecnológicos e industriales, que los pueden usar para: reforzar matrices poliméricas y biocompuestos, elaborar transformadores y/o capacitores eléctricos, fabricar areoques, hidrogeles, entre otras^{4,5}.

Independientemente de su fuente, la celulosa se puede caracterizar como un homopolímero de alto peso molecular, de residuos de β anhidro-D-glucosa unidos mediante enlaces β 1,4-glucosídicos^{6,7}. Este material está compuesto por regiones sin orden (zonas amorfas), y de otras altamente ordenadas (zonas cristalinas)^{4,6,7}. En forma resumida, la NCC se refiere a las zonas cristalinas aisladas y purificadas mediante algún método mecánico y/o químico^{7,8}. Dentro de los métodos más estudiados esta la hidrólisis ácida con H_2SO_4 en concentraciones desde 64% hasta 65 % (p/p)⁹, que disuelve las zonas amorfas al hidrolizar los enlaces glucosídicos mediante la protonación del oxígeno del enlace glucosídico o del oxígeno cíclico por protones provenientes del ácido. A continuación, se hidrolizan los grupos finales reductores y las superficies de los cristales produciendo fragmentos de cadena más cortos que corresponden a los cristales de celulosa de tamaño nanométrico^{8,9,10}.

El rendimiento de NCC depende de varios factores, entre los que destacan: la preparación de la celulosa a hidrolizar, la relación ácido/celulosa usada, el tiempo y la temperatura de reacción y el método de purificación de los nanocristales. Tales condiciones dependen de la fuente de celulosa usada, pero en forma general los rendimientos no sobrepasan el 8%^{1,2,3,8,9,10}.

En este estudio se trabajó con puntas de fibra de abacá como fuente de celulosa para el aislamiento de NCC con hidrólisis ácida. Este residuo se genera en los procesos de extracción de la fibra del raquis de la planta de abacá ya que, durante el desfibrado de los tallos de la planta, la parte más externa de la fibra se desecha por no cumplir con la calidad

suficiente¹². En países donde el cultivo del abacá es intensivo, la cantidad de fibra producida es elevada, y a su vez, la de puntas de desperdicio. Por ejemplo, Ecuador, al ser el segundo mayor productor de abacá a nivel mundial¹² con cerca de 14 765 toneladas de abacá en el año 2015¹³, produce grandes volúmenes de puntas de desecho útiles para la producción de NCC.

Al no existir trabajos de aislamiento de nanocristales específicos para abacá, se estudiaron las condiciones óptimas para la obtención previa de la pulpa de celulosa y la posterior hidrólisis ácida que permitan el mayor rendimiento de NCC.

EXPERIMENTAL

Obtención de celulosa

Se usaron puntas de fibras de abacá de desecho obtenidas de la provincia de Santo Domingo, región productora de abacá en Ecuador.

Reactivos

Para la obtención y caracterización de la celulosa se utilizaron los siguientes reactivos químicos: hidróxido de sodio de 97 % de pureza, marca Panreac, sulfito de sodio grado analítico (97 %) marca J.T. Baker, metabisulfito de sodio grado analítico (97 %) marca H.V.O, benceno grado reactivo (98 %) marca Merck, etanol de 95,1 % de pureza marca Baker Analyzed e hipoclorito de sodio de 10 % (p/p) de pureza marca Quimedical.

Procedimiento

Se seleccionaron y cortaron las puntas hasta un tamaño homogéneo de 5 cm, para evitar el aglutinamiento de las fibras. A continuación, se realizó el pulpaje mediante digestión con NaOH en concentración de 15 % sobre el peso de la fibra (spf), con una relación licor de 1:5. El proceso se realizó sobre 200 g de fibra seca, en un digestor giratorio (SKF) a 140 °C por una hora. La pulpa cruda obtenida se lavó con abundante agua destilada para eliminar los residuos de lignina e NaOH. Posteriormente se secó a 70 °C por 24 h. Una vez seca la pulpa se pesó para determinar el rendimiento.

Obtención de nanocelulosa

Reactivos

En la obtención de nanocelulosa se utilizó ácido sulfúrico grado reactivo (96-98 %) marca Emsure. Para la purificación de los NCC se usó agua desionizada Tipo I con conductividad eléctrica de máximo 0,056 μ S/cm.

Procedimiento de hidrólisis ácida

Inicialmente, debido a que la pulpa seca de celulosa se presenta aglomerada, se la molió en un molino de cuchillas (Thomas WILEY 4), con una malla de 1 mm para disgregar las fibras y permitir el ingreso posterior del ácido^{1,2}. A continuación se realizó la hidrólisis ácida con H_2SO_4 64 % (p/p) a distintas relaciones ácido/celulosa y diferentes tiempos de hidrólisis, mientras se mantenía una temperatura constante de 45 °C con agitación constante.

Tabla 1. Condiciones de experimentación para la obtención de nanocelulosa a partir de diferentes fuentes de celulosa

Autor(es)	Bolio-López et al. ¹	Beck-Candanedo et al. ²	Jiang y Hsieh ³	Ioelovich ⁹
Fuente de celulosa	Raqis de banano	Pulpa de madera	Paja de arroz	Microcelulosa comercial
Concentración H ₂ SO ₄ (% p/p)	64	64	64	64
Temperatura (°C)	45	45	45	45
Relación ácido/celulosa (mL/g)	8,75	8,75 17,5	8,75	10
Tiempo (min)	15	45 60	15 45 60	60
Método de lavado	Centrifugación	Diálisis	Diálisis	Centrifugación

Los tiempos y las relaciones ácido/celulosa usadas se eligieron tomando como base los utilizados en trabajos de aislamiento de NCC desarrollados por diversos investigadores que se detallan en la Tabla 1. Después del análisis de las condiciones mostradas, se escogieron usar las siguientes: tiempo de hidrólisis de 15, 30, 45 y 60 min y relación ácido/celulosa de 10, 11,5 y 13 mL/g.

Al término de este proceso la suspensión obtenida se diluyó con una relación 1:10 de agua desionizada Tipo I a 4 °C con el fin de detener la reacción, se centrifugó a 3 200 RPM durante 20 minutos para formar un sedimento ácido que debió ser lavado hasta alcanzar un pH neutro antes del aislamiento y filtración de nanocristales^{3,9}.

Procedimiento de lavado

Para lograr un pH neutro se usó un lavado con membranas de diálisis de celulosa regenerada con 12 000 Da de peso. Se colocó el sedimento obtenido después de la hidrólisis en las membranas y éstas fueron sumergidas en agua desionizada Tipo I, midiéndose el pH cada 8 h. Este proceso se repitió cambiando el agua en cada medición hasta alcanzar un pH neutro constante^{2,3}.

Una vez lograda la neutralización, se procedió al aislamiento final de la nanocelulosa mediante filtración.

Procedimiento de aislamiento y filtración

La suspensión coloidal obtenida en el lavado se sonicó en baño de hielo, para evitar un calentamiento excesivo del sistema, durante 30 min a 40 % de amplitud en un equipo de ultrasonido marca Branson 1510, para aislar los nanocristales de celulosa^{2,3}. Se filtró el sobrenadante a través de un crisol tipo Gooch con un tamaño de poro de 4,0-5,5 µm para finalmente realizar un secado a 60 °C por 4 h^{1,2}.

El rendimiento obtenido en el proceso se determinó por gravimetría^{6,8,10}.

Caracterización de la celulosa

La pulpa de celulosa obtenida se caracterizó mediante las siguientes técnicas^{3,14}:

Microscopía óptica

La caracterización del tamaño de las microfibrillas de celulosa se realizó en un microscopio óptico, Olympus, modelo CX31 de resolución 10, 20, y 100 X.

Caracterización química

La caracterización química cuantitativa se determinó mediante el análisis de contenido de celulosa y lignina; el contenido de celulosa se determinó mediante la norma TAPPI T17 m-55, "Cellulose in Wood"¹⁵ y para el contenido de lignina se usó la norma ASTM D1109-96, "Standard Test Methods for Acid-Insoluble Lignin in Wood"¹⁶.

Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La caracterización química cualitativa se llevó a cabo empleando FTIR para evaluar el grado de pureza alcanzado. Se usó un espectrofotómetro Perkin-Elmer, Spectrum One, con 16 barridos en un rango de 450 a 4 000 cm⁻¹ para 1 g de muestra.

Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de las muestras se determinó mediante DRX empleando el método de polvos, en un equipo Bruker, D8 ADVANCE, con monocromador de CuKα. Para la determinación del porcentaje de cristalinidad (% *CrI*) se empleó la ecuación desarrollada por Segal et al. (1959)¹⁷.

$$\%CrI = \left[1 - \frac{I_1}{I_2} \right] * 100 \quad (1)$$

Donde I_1 es la intensidad mínima entre los picos de los planos 200 y 110 ($2\theta=18,7^\circ$), I_2 es la intensidad del pico asignado al plano 200 ($2\theta = 22,6^\circ$)

Para la determinación del tamaño del cristal promedio (D) se empleó la ecuación de Scherrer (1918)¹⁸.

$$D = \frac{0,9 * \lambda}{\beta_{1/2} * \cos\theta} \quad (2)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X (1,5418 Å), $\beta_{1/2}$ es el diámetro total a la altura media del pico asignado al plano 200, θ es la posición del pico asignado al plano 200 y 0,9 es el factor de forma del cristal^{1,3}.

Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la celulosa fue determinada usando una balanza termogravimétrica (TA-instruments, TGAQ500). La muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂ (50 mL/min).

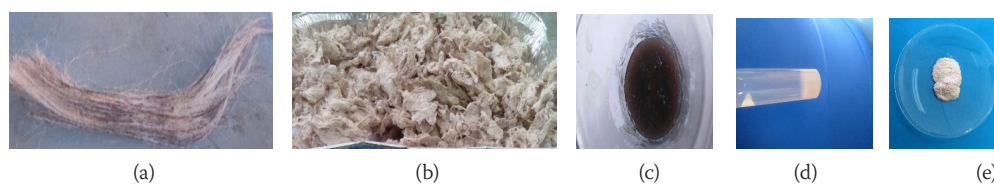


Figura 2. Productos obtenidos en cada etapa durante el aislamiento de NCC a partir de puntas de fibra de abacá de residuo a 45 minutos de hidrólisis ácida y 10,0 mL/g de relación ácido/celulosa a) Puntas de fibra seleccionadas b) Pulpa seca de celulosa obtenida, c) Sedimento obtenido después de la hidrólisis ácida, d) Suspensión obtenida después del lavado y filtración y e) NCC seca.

Tabla 2. Resumen de las características de los nanocristales NCC obtenidos bajo diferentes tiempos de hidrólisis y relaciones ácido/celulosa

Tiempo de hidrólisis (min)	Nanocristales		Longitud		Espesor (nm)	Relación de aspecto (l/d)
	Relación ácido/celulosa (mL/g)	Rendimiento (%)	Promedio (nm)	Coefficiente de variación (%)		
15	No se obtuvieron nanocristales a ninguna relación ácido/celulosa					
30	13,0	4,35	625,90	6,74	8,49	73,72
45	10,0	7,94	300,90	4,33	4,69	64,16
	11,5	6,34	298,81	2,37	4,65	64,26
	13,0	3,06	279,59	2,45	3,49	80,11
60	10,0	4,23	277,19	2,19	3,20	86,62

Tabla 3. Comparación de la NCC obtenida de puntas de abacá de residuo con otras fuentes de celulosa

Fuente celulosa	Espesor, d [nm]	Longitud, l [nm]	Relación l/d	Técnica**	Ref.
Puntas de abacá* (Musa textiles Nee)	3,49-4,69	279,59-300,90	64,16-80,11	AFM	Presente trabajo
Banano (Musa cavendish)	7-70	200-1300	---	AFM	1
Banano (Musa sapientum linn)	13-19	319-466	21-28	TEM	20
Banano (Musa sp. variedad Pacovan)	7,2	135,0	21,2	TEM	21
Linters de algodón	10-13	161-193	20-24	TEM	22
Algodón	Varillas: <10 Esferas: 10-100	Varillas: 200-400 nm	---	TEM	5
Cascarilla de arroz	3,96-6,74	116,6-166	---	Espesor por AFM; longitud por TEM	3
Pulpa de madera dura	10-20	122-326	---	AFM	23
Eucalipto (E, madera dura) Abeto Negro (S, madera suave)	E: 4,8 S: 4,5-5	E: 147 S: 105-141	---	AFM	2
Papel	8,3-8,5	145-147	17,3-17,4	AFM	24
Sisal	5-20	210-380	18-42	TEM	25
Bagazo de caña de azúcar (SCB) Mazorca de maíz (CCS)	SCB: 16 CCS: 16	SCB: 230 CCS: 288	SCB: 15 CCS: 18	TEM y DLS	26
Agave tequilana Cáscara de Cebada MCC	Agave: 11 Cebada: 10 MCC: 16	Agave: 322 Cebada: 329 MCC: 218	Agave: 28 Cebada: 32 MCC: 13	AFM, DLS	27
Bamboo (Gigantochloa scortechinii)	5,29-10,94	---	---	TEM	28
Palma africana	5,20-6,01	106,33-178	14,93-32,40	TEM	29
Palma africana	7,44	106,33	16,53	TEM	30
Cuezco de coco	5,3-6,6	177-218	35-44	TEM	31

*Nanocelulosa obtenida en este trabajo a 45 minutos de hidrólisis ácida y 10, 11,5 y 13 mL/g de relación ácido/celulosa.

** TEM: Microscopía electrónica de transmisión; DLS: Dispersión dinámica de luz

Caracterización de la nanocelulosa

Las muestras de nanocelulosa aislada también se sometieron a los ensayos FTIR, DRX y TGA bajo las mismas condiciones usadas para la celulosa. Sin embargo, debido a su carácter nanométrico, se usaron además las siguientes técnicas^{3,14}:

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La caracterización de los NCC se realizó en un microscopio de fuerza atómica, Nanosurf, NaioAFM, empleando el modo Tapping.

Para la preparación de las muestras se utilizó drop-cast por lo que 16 µL de la dispersión (1:50) fueron

colocados sobre una mica exfoliada. La muestra se sometió a un tratamiento térmico de 105 °C durante 15 minutos.

A partir de las imágenes AFM se realizó una medición del espesor y longitud de los NCC con el uso del software WSx5M, estos datos fueron usados para generar los histogramas de distribución de tamaño de los NCC. Para el cálculo del tamaño de los NCC se contabilizaron veinte nanocristales aislados, de tal forma que se pudieran determinar sus dimensiones sin solapamiento de otros nanocristales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de celulosa

La celulosa obtenida presentó un rendimiento promedio del 72,63 %. Al microscopio óptico (Figura 1), las fibras presentaron una sección transversal ovalada y longitudinalmente se presentaron largas y lisas con dimensiones promedio de 8,05 mm ($s= 2,85$) de longitud y $9,51 \mu\text{m}$ ($s= 2,19$) de diámetro.

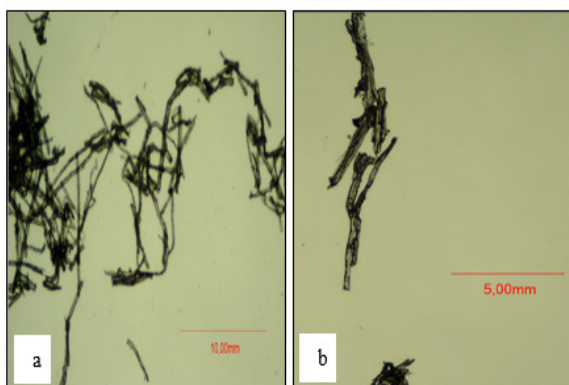


Figura 1. Micrografías de fibras de celulosa de puntas de abacá a) 4 X y b) 10 X

La pulpa de celulosa obtenida después del tratamiento alcalino contenía 99,28 % de celulosa y 0,87 % de lignina. Los resultados indican que se logró obtener celulosa de alta pureza y debido al bajo contenido de lignina fue innecesario un blanqueo posterior para eliminar lignina residual, lo que podría causar mayor degradación de la celulosa¹⁹.

Obtención de nanocelulosa

Según el diseño propuesto, la pulpa de celulosa fue sometida a 4 tiempos de hidrólisis (15, 30, 45 y 60 min) y tres relaciones ácido/celulosa (10, 11,5 y 13 mL/g). De cada ensayo se determinaron los rendimientos y características de la NCC obtenida para evaluar las condiciones óptimas requeridas por el abacá.

Los resultados generales se resumen en la Figura 2 y Tabla 2. Para tiempos de 15 minutos no se logró obtener NCC con ninguna relación ácido/celulosa, lo cual indica que el tiempo de reacción fue insuficiente para lograr la disolución de las zonas amorfas y representa el factor limitante del proceso. Con tiempos de 30 minutos en adelante se pudo regis-

trar NCC con distintos niveles de rendimiento, de lo cuales, los mayores se ubicaron dentro de los 45 minutos de hidrólisis.

En la Tabla 3 se observan los resultados alcanzados por varios investigadores respecto del espesor, longitud y relación de aspecto, así como las técnicas utilizadas para determinar las dimensiones.

Se observa que los NCC de puntas de abacá presentan mayor relación de aspecto que los obtenidos a partir de otras fuentes, incluso las de banano (aunque pertenecen a la misma familia, sus especies son distintas), debido a que el espesor de los NCC de abacá es menor que los presentados por los bananos, mientras que las longitudes alcanzadas están en el mismo rango. Este elevado valor de relación de aspecto indicaría que los NCC de abacá serían adecuados para actuar como refuerzo en nanocompuestos²⁹.

Debido a que los resultados obtenidos a 45 min y a una relación de 10 mL/g, presentaron el mayor rendimiento y dimensiones dentro del rango propuesto (espesor hasta 50 nm y longitud hasta 1 000 nm), se considera que éstas son las mejores condiciones en el proceso de obtención de NCC a partir de celulosa de abacá.

Caracterización de los CNC

FTIR

La Figura 3 presenta los espectros FTIR de la celulosa y nanocelulosa obtenidos con las mejores condiciones. Según Wada et al. (2003)³² la celulosa obtenida (Figura 3a), corresponde a celulosa tipo I_{β} , debido a la presencia de bandas cercanas a $3\ 210\ \text{cm}^{-1}$ y $710\ \text{cm}^{-1}$, que pertenecen a vibraciones de estiramiento del enlace O-H y flexiones fuera del plano respectivamente³².

Los NCC mostraron los mismos picos que la pulpa de celulosa; las principales diferencias observadas fueron un pico más pronunciado a $1\ 640,06\ \text{cm}^{-1}$ correspondiente al agua adsorbida, y el pico a $896,67\ \text{cm}^{-1}$ propio de la inserción de los iones sulfato en la superficie de los nanocristales de la reacción de esterificación^{1,3,5}. Además, este pico representa la deformación de los enlaces β 1-4 glucosídicos en la celulosa debido a los tratamientos químicos y mecánicos realizados, siendo característico en celulosa tratada químicamente con H_2SO_4 ^{3,32}. Los NCC obtenidos también corresponden a celulosa tipo I_{β} , ya que, en la Figura 3b se identificaron bandas cercanas a $3\ 210\ \text{cm}^{-1}$ y $710\ \text{cm}^{-1}$ ^{5,32}. Los espectros FTIR de la celulosa y NCC (Figura 3) presentaron señales de banda a números de onda similares a los reportados por Bolio-López et. al. (2011)¹, Jiang y Hsieh (2013)³ y Lu y Hsieh (2010)⁵, lo que ratifica que los compuestos obtenidos presentan los grupos funcionales característicos de la celulosa y NCC respectivamente, además se verifica que la hidrólisis ácida no modifica el tipo de celulosa, independientemente de los tiempos de hidrólisis y relaciones ácido/celulosa utilizadas, tal como lo observaron numerosos investigadores^{1,3,5,20,25,27,29,30,31}.

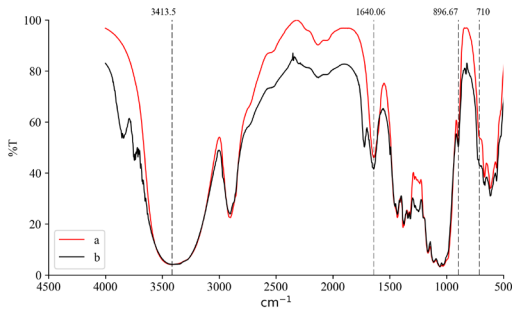


Figura 3. Espectro FTIR a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa

DRX

Según el análisis de la Figura 4a, en la celulosa obtenida se identificaron cuatro picos en $2\theta = 14,7^\circ$; $16,4^\circ$; $22,6^\circ$ y $34,5^\circ$ representados en los planos cristalográficos 0, 110, 200 y 004, respectivamente^{3,14,33}, lo que confirma que se trata de celulosa I_β . Además, la celulosa obtenida presentó un porcentaje de cristalinidad del 63,33 % con un tamaño promedio de los cristales de celulosa aún no aislados de 2,82 nm, similar a lo reportado por Jiang y Hsieh (2013)³ para la paja de arroz que tiene un porcentaje de celulosa similar.

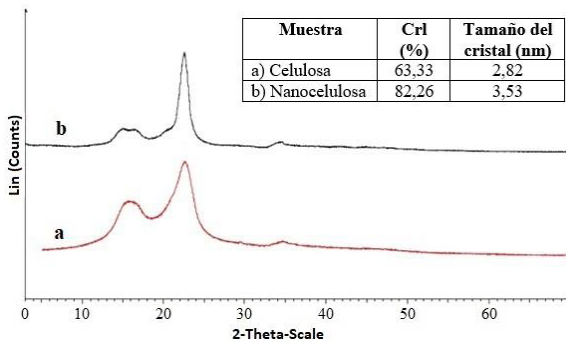


Figura 4. Espectro DRX a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) NCC. La tabla insertada muestra el porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio

El difractograma DRX de los NCC obtenidos con las mejores condiciones (Figura 4b) también mostró los picos característicos de la celulosa I_β ^{3,14}. El pico a $2\theta = 22,6^\circ$ asignado al plano 200 de los NCC se observó más intenso que el pico de la celulosa original, lo que indicó una mayor perfección de la red cristalina, el pico a $2\theta = 14,7^\circ$ del plano 0 también se encuentra más nítido y separado del pico a $2\theta = 16,4^\circ$. El porcentaje de cristalinidad de los NCC se ubicó en 82,26 %, lo cual demuestra que la hidrólisis ácida realizada logró remover las zonas amorfas presentes en las fibrillas originales^{6,11}. El tamaño promedio de los cristales también aumentó a 3,53 nm.

El porcentaje de cristalinidad y el tamaño del cristal obtenido para los NCC es similar a lo reportado por Bolio-López et al. (87,1%) (2011)¹ para NCC

de raquis del banano y Jiang y Hsieh (2013)³ para NCC de paja de arroz. Sin embargo, el porcentaje de cristalinidad es superior a lo reportado por Mueller (2014)²⁰ para NCC de banano (69 al 74%). Tal como verifican los autores citados, entre otros, la hidrólisis ácida produce un incremento de la cristalinidad respecto de la celulosa original.

TGA

La Figura 5a muestra el análisis termogravimétrico de la celulosa obtenida, que indica una pérdida de peso de 7,9 % a 100°C , atribuible a la pérdida de agua absorbida¹. La descomposición de la celulosa se dio entre 280 y 380°C , se conoce que primero se descomponen los enlaces β 1-4 glucosídicos para formar residuos de carbón, a continuación, se produce una despolimerización, dando lugar a productos volátiles^{3,5}. La celulosa presentó 14,93 % de residuos de carbón; teóricamente se debería producir 44,4 % de residuos de carbón de la pirólisis de celulosa, esto sucedería si todo el oxígeno e hidrógeno se liberaran como vapor de agua a través de la reacción ideal de deshidratación, sin embargo, en la pirólisis se producen otras reacciones más complejas que forman otros productos gaseosos como el metano, hidrógeno, etc. que provocan la disminución de los residuos de carbono^{3,5}.

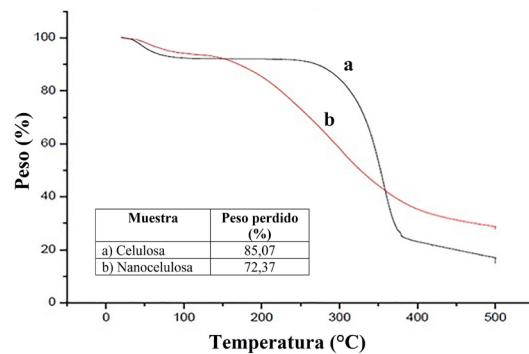


Figura 5. Termograma TGA a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) NCC. La tabla insertada muestra el porcentaje de peso perdido

Por otra parte, la Figura 5b muestra que los NCC obtenidos con las mejores condiciones se descomponen a temperaturas más bajas que la pulpa de celulosa (183°C a 330°C). La menor temperatura de degradación que presentan los NCC se puede atribuir a que los nanocristales presentan un mecanismo de gasificación diferente, debido a que los iones sulfato superficiales catalizan las reacciones de transición de sólido a gas^{3,5}. Además, según Roman y Winter (2004)³⁴, la energía de activación de la degradación de los NCC disminuye considerablemente por la incorporación de los iones sulfato en la superficie de los nanocristales, por lo tanto, la termoestabilidad de la nanocelulosa se ve comprometida³⁵.

A pesar de la disminución en la estabilidad térmica de los nanocristales, se obtuvieron residuos de carbón más altos (27,63 %). Este aumento puede deberse a que la temperatura de degradación es menor, por

lo que se favorecen las reacciones de deshidratación, dado que el oxígeno no puede eliminarse completamente en el nitrógeno circulante durante el TGA³.

Los resultados del TGA de la celulosa y NCC (Figura 5) están acordes a los presentados por Jiang y Hsieh, (2013)³. El porcentaje de residuos de carbón que se obtuvo para los NCC (27,63%) es similar al obtenido en NCC de algodón (Lu y Hsieh, 2010)⁵, NCC de pulpa de madera (Beck-Candanedo et al., 2005)², y NCC de paja de arroz (Jiang y Hsieh, 2013)³, donde también se observó un aumento en el porcentaje de residuos con respecto a la pulpa de celulosa original.

AFM

Los NCC presentan una fuerte tendencia a la auto asociación, debido a la presencia de los grupos hidroxilos en la superficie que interactúan entre sí¹⁰, estas interacciones causan agregación de los nanocristales por lo cual en las imágenes AFM se observan NCC aglomerados.

Los NCC obtenidos a partir de tiempos de hidrólisis mayores a 30 min, se diferenciaron en el tamaño y la distribución de tamaños de los cristales. La Figura 6 muestra los NCC obtenidos a 30 minutos de hidrólisis y relación 13 mL/g.

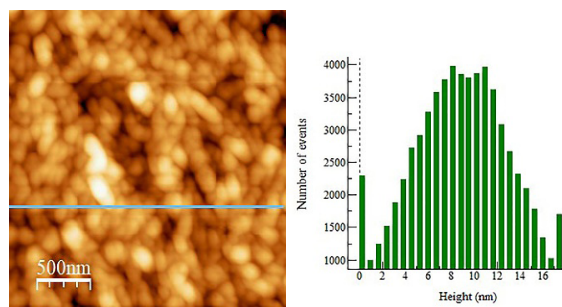
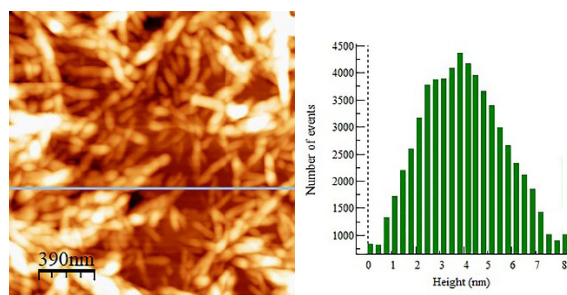


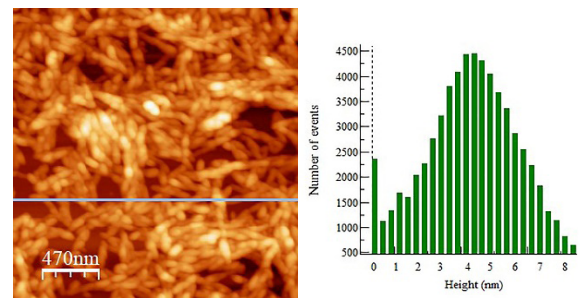
Figura 6. Imágenes AFM de altura y distribución de dimensión lateral para NCC obtenidos a 30 min de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g

Se observa que los cristales presentaron una morfología heterogénea con dimensiones de 8,49 nm ($s=5,05$) de espesor y 625,90 nm ($s=42,20$) de longitud. Estos valores son altos en relación con los obtenidos a tiempos mayores, lo que indica que el ácido no ha logrado la separación total de las zonas cristalinas y aún hay aglomeración.

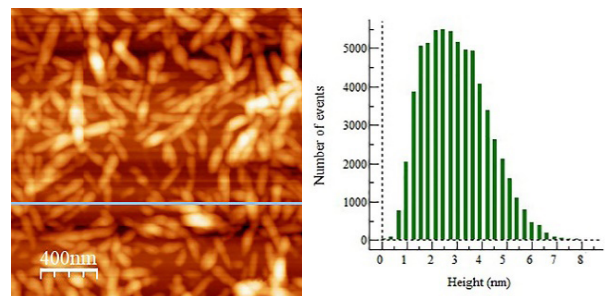
Los mejores resultados se obtuvieron con tiempos de hidrólisis de 45 minutos como se observa en la Figura 7.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Imágenes AFM de altura y distribución de dimensión lateral para NCC obtenidos para 45 min de hidrólisis y relación ácido/celulosa de: 10 mL/g (a), 11,5 mL/g (b) y 13 mL/g (c)

Los NCC se muestran cada vez menos aglomerados y libres conforme el volumen de ácido usado aumenta. Sin embargo, aunque de las tres relaciones ácido/celulosa, la de 10 mL/g presentó los tamaños de cristal más altos, con 4,69 nm ($s=1,24$) de espesor y 300,90 nm ($s=13,04$) de longitud, fue la que generó el mayor rendimiento final con 7,94 %. Como se indica en la Tabla 2, para el mismo tiempo de reacción, los rendimientos decrecieron a mayor volumen de ácido, debido a que las cadenas de celulosa se hidrolizan más rápido, produciendo nanocristales más cortos con distribución de tamaño más estrecha.

Finalmente, para un tiempo de 60 min, los NCC presentaron una longitud de 277,19 nm ($s=9,76$) y 3,20 nm ($s=0,28$) de espesor, con una menor distribución de tamaños, atribuible al mayor tiempo de hidrólisis³ como se observa en la Figura 8.

Incrementar el tiempo de hidrólisis a 60 min redujo un 13 % las dimensiones de las nanovarillas y el rendimiento fue de 4,23 %, que corresponde a un 46 % menos que el obtenido con un tiempo de 45 min y relación de 10 mL/g. Esto es concordante con los resultados obtenidos en otras investigaciones, en las que se determinó que conforme se incrementa el tiempo de hidrólisis, los NCC obtenidos presentan menores espesores y rendimientos^{3,29}. Se esperaría además que el rendimiento tenga una disminución continua con mayores volúmenes de ácido, ya que las zonas cristalinas empezarían a disolverse, de allí que se haya considerado como mejor condición la relación 10 mL de ácido por cada gramo de celulosa.

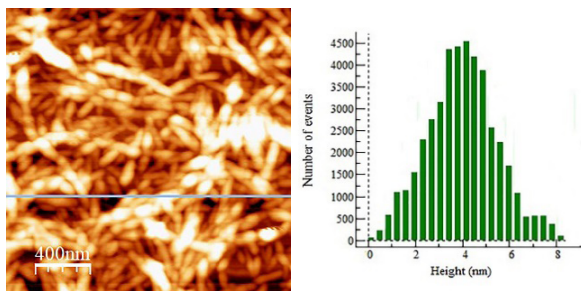


Figura 8. Imágenes AFM de altura y distribución de dimensión lateral para NCC obtenidos para 60 min de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g

CONCLUSIONES

La pulpa de celulosa obtenida de puntas de abacá de residuo mediante digestión con hidróxido de sodio a 140 °C por 60 min a una concentración de 15 % (spf), y con una relación licor de 1:5 presentó un porcentaje de celulosa del 99,28 % y una cristalinidad del 63,33 %. Además, no requirió blanqueo por las bajas cantidades de lignina residual (<1%).

Tiempo de hidrólisis de 15 minutos, con relaciones ácido/celulosa de 10 mL/g, 11,5 mL/g y 13 mL/g no produjeron NCC, debido a que el ácido no tuvo posibilidad de disolver efectivamente las zonas amorfas, lo cual indica que el tiempo fue el factor limitante del proceso y se esperaría que, en general, para esta fuente de celulosa, usar tiempos menores de 15 minutos no generarían ningún efecto útil.

Con tiempos de hidrólisis de 30, 45 y 60 minutos se obtuvieron NCC con distintas morfologías y rendimientos, lo cual ratifica que el tiempo de reacción es el factor limitante del proceso para esta fuente de celulosa, pasando a ser el nivel de rendimiento deseado el parámetro de interés.

A un tiempo de hidrólisis de 60 min y relación ácido/celulosa de 10 mL/g se observó una disminución progresiva del rendimiento, lo cual indica que los cristales empezaron a disolverse, por lo que se esperaría que usar tiempos mayores a 60 minutos producirían NCC con rendimientos no deseables.

Las hidrólisis a 30 y 45 minutos arrojaron los mejores resultados de obtención de NCC, por lo que representan los tiempos posibles de ser optimizados con el fin de obtener el mayor rendimiento. Sin embargo, de los resultados obtenidos a estos dos tiempos y con las tres relaciones ácido/celulosa usadas, se concluye que las condiciones más adecuadas para la obtención de NCC usando puntas de abacá de residuo como fuente de celulosa fueron 10 mL/g de relación ácido/celulosa y 45 min de hidrólisis, que arrojaron el mayor rendimiento promedio del 7,94 % y nanocristales de dimensiones uniformes de 4,69 nm de espesor y 300,90 nm de largo.

Los nanocristales resultantes usando las mejores condiciones determinadas (10 mL/g de relación ácido/celulosa y 45 minutos de hidrólisis) fueron celulosa tipo I_β con una fase cristalina monoclinica con

porcentaje de cristalinidad de 82,26 %, y un tamaño de cristal de 3,53 nm.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el auspicio otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para la realización del proyecto PII-DIQ-01-2017 “Obtención de nanocelulosa a partir de celulosa purificada de residuos agrícolas”.

REFERENCIAS

- Bolio, G.; González, A.; Veleza, L.; Andreeva A. Whiskers de Celulosa a partir de Residuos Agroindustriales de Banano: Obtención y Caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2011, 10(2), pp 290-299.
- Beck, S.; Roman, M.; Gray, D. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Bio-macromolecules*. 2005, 6, 2, 1048-1054.
- Jiang, F.; Hsieh, Y. Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and their Self-Assembled Structures. *ELSEVIER*. 2013, 95, 32-40.
- Castro, C.; Delgado, F. La nanocelulosa: Propiedades y Aplicaciones. Publicado: 2016. <http://www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf>. (Consultado Julio 24, 2017).
- Lu, P.; Hsieh, Y. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *ELSEVIER*. 2010, 82, 329-336.
- Habibi, Y.; Lucia, L.; Rojas, O. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 2010, 110, 6, 3479-3500.
- Cintil, J.; Lovely, M.; Sabu, T. Review of Recent Research in Nanocellulose Preparation from Different Lignocellulosic Fibers. *Rev. Adv. Meter. Sci.* 2014, 37, 20-25.
- Lin, N.; Dufresne, A. Nanocellulose in Biomedicine: Current Status and Future Prospect. *ELSEVIER*. [Online] 2014, 59, 302-325. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025. Publicado: Octubre, 2014. <https://www.sciencedirect.com>. (Consultado Julio 24, 2017).
- Ioelovich, M. Study of Cellulose Interaction with Concentrated Solutions of Sulfuric Acid. *ISRN Scholarly Research Network*. 2012, ID 428974, 1-7.
- Dufresne, A. Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial. *ELSEVIER*. [Online] 2013, 16, 6, 220-228. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.06.004. Publicado: Junio, 2013. <https://www.sciencedirect.com>. (Consultado Julio 24, 2017).
- Börjesson, M.; Westman, G. Crystalline Nanocellulose- Preparation, Modification and Properties. *INTECH*. [Online] 2015, 1, 160-191. DOI: 10.5772/61899. Publicado: Noviembre 25, 2014. <https://www.intechopen.com>. (Consultado Julio 24, 2017).
- FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura División Abacá. 2010. <http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/abaca0/es/>. (Consultado Julio 24, 2017).

13. Banco Central del Ecuador (BCE). 2017. <http://sintesis.bce.ec:8080/BOE/BI/logon/start.do?ivsLogonToken=bceqsappbo01:6400@1660610JwCRluQ4uTCebwUiL54evPv1660606jzHOQh0KsxDXcJvMaWtIbnT>. (Consultado Octubre 11, 2017).
14. Visakh, M.; Sabu, T. Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Springer*. [Online] 2010, 1, 121-134. DOI: 10.1007/s12649-010-9009-7. Publicado: Febrero 24, 2010. <https://link.springer.com>. (Consultado Julio 25, 2017).
15. TAPPI T17 m-55. *Cellulose in Wood*. 1993.
16. ASTM D1107-96. Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. 2013. <http://www.astm.org>. (Consultado Noviembre 1, 2017)
17. Segal, L.; Creely, J.; Martin, A.; Conrad C. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959, 29, 786-794.
18. Scherrer, P. Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Rontgen Rays. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. 1918, 33, 96-100.
19. Cai, M.; Takahi, H.; Nakagaito, A.; Katoh, M.; Ueki, T.; Waterhouse, G. y Li. Y. Influence of Alkali Treatment on Internal Microstructure and Tensile Properties of Abaca Fibers. *ELSEVIER*. 2015, 65, 27-35.
20. Mueller, S.; Weder, C.; Foster, E. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. *RSC Adv*. [Online] 2014, 4, 907-915. DOI: 10.1039/c3ra46390g. Publicado: Noviembre 11, 2013. <https://pubs.rsc.org>. (Consultado Noviembre 1, 2017)
21. Pereira, A.; Nascimento, D.; Filho, M.; Morais, J.; Vasconcelos, F.; Feitosa, A.; Brigida, A.; Rosa, M. Improvement of polyvinyl alcohol properties by adding nanocrystalline cellulose isolated from banana pseudostems. *Carbohydrate Polymers*. *ELSEVIER*. 2014, 112, 165-172.
22. Saraiva, J.; Morsyleide de Freitas, R.; Moreira de Souza, F.; Nascimento, L.; Magalhães, D.; Ribeiro, A. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*. *ELSEVIER*. [Online] 2013, 91, 229-235. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.010. Publicado: Enero 2, 2013. <https://www.sciencedirect.com>. (Consultado Noviembre 1, 2017).
23. Yangyang, P.; Chaoyu, D.; Retulainen, E.; Lucian, A.; Shiyu, Fu. A new protocol for efficient and high yield preparation of cellulose nanofibrils. *Cellulose*. *Springer Nature B.V*. [Online] 2018, 26, 2, 877-887. DOI: 10.1007/s10570-018-2112-9. Publicado: Noviembre 12, 2018. <https://link.springer.com>. (Consultado Febrero 15, 2019)
24. Mariano, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Cellulose nanomaterials: size and surface influence on the thermal and rheological behavior. *Polímeros*. 2018, 28, 2, 93-102. DOI: 10.1590/0104-1428.2413. Publicado: Mayo 21, 2018. <http://www.scielo.br>. (Consultado Febrero 16, 2019)
25. Kelcilene, T.; Eliangela, T.; Corrêa, A.; Campos, A.; Marconcini, J.; Mattoso, L. Whiskers de Fibra de Sisal Obtidos sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida: Efeito do Tempo e da Temperatura de Extração. *Polímeros*. [Online] 2011, 21, 4, 280-285. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021105004>. (Consultado Noviembre 1, 2017).
26. Vestena, M.; Padilha, I.; Olivera, C.; Nunes, A. Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium. *Polímeros*. [Online] 2016, 26, 4. DOI: 10.1590/0104-1428.2367. Publicado: Diciembre 8, 2016. <http://www.scielo.br>. (Consultado Noviembre 2, 2017).
27. Espino, E.; Cakira, M.; Domenek, S.; Román, A.; Belgacem, N.; Brasa, J. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by products of Agave tequilana and barley. *Industrial Crops and Products*. 2014, 62, 552-559.
28. Chaturbhuj, K.; Asniza M.; Mohd. Masri, M.; Owolabi, A.; Syakir, M.; Rudi, D.; Paridah, M.; Jawaid, M.; Abdul, K. Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibers from *Gigantochloa scortechinii* as a Reinforcement Material. *Journal of Nanomaterials*. [Online] 2016, 3, 8 pages. DOI: 10.1155/2016/4024527. Publicado: Marzo, 2016. <https://dl.acm.org>. (Consultado Noviembre 1, 2017).
29. Chaturbhuj, K.; Rudi, A.; Owolabi, F.; Atiqah, N.; Zaidon, A.; Sri Aprilia, N.; Zaidul, Md.; Abdul, K. Effect of Hydrolysis Treatment on Cellulose Nanowhiskers from Oil Palm (*Elaeis guineensis*) Fronds: Morphology, Chemical, Crystallinity, and Thermal Characteristics. *BioResources*. 11, 3, 6742-6755.
30. Rudi, D.; Abdulwahab, F.; Chaturbhuj, K.; Abdul, K.; Paridah, M.; Hazwan, C.; Kamoldeen A.; Masri, M.; Rosamah, E.; Aditiawati, P. Preparation and Fundamental Characterization of Cellulose Nanocrystal from Oil Palm Fronds Biomass. *Journal of Polymers and the Environment*. [Online] 2016, 25, 3, 692-700. DOI: 10.1007/s10924-016-0854-8. Publicado: Octubre 5, 2016. <https://link.springer.com>. (Consultado Noviembre 2, 2017).
31. Rosa, M.; Medeiros, E.; Malmonge, J.; Gregorski, K.; Wood, D.; Mattoso, L.; Glenn, G.; Orts, W.; Imam, S. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 81, 1, 83-92.
32. Wada, M.; Kondo, T.; Okano, T. Thermally Induced Crystal Transformation from Cellulose Ia to Ib. *Polymer Journal*. 2003, 35, 2, 155-159.
33. Borysiak, S.; Doczekalska, B. X-ray diffraction Study of Pine Wood treated with NaOH. *Fibers & Textiles in eastern Europe*. 2005, 13, 5, 87-89.
34. Roman, M.; Winter, W. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Bio-macromolecules*. 2004, 5(5), 1671-1677.
35. Saxena, A. Nanocomposites Based on Nanocellulose Whiskers. A. PhD. Dissertation, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 2013.