

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA**

### **OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DE CELULOSA DE PUNTAS DE ABACÁ**

#### **PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**MARITZA PAMELA HERRERA TERÁN**

**maritza.herrera@epn.edu.ec**

**DIRECTOR: ING. LUIS ALBERTO SINCHE BARAHONA Msc.**

**luis.sinche@epn.edu.ec**

**CODIRECTOR: ING. OMAR FERNANDO BONILLA HIDALGO Msc.**

**omar.bonilla@epn.edu.ec**

**Quito, julio del 2018**

© Escuela Politécnica Nacional (2018)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## DECLARACIÓN

Yo, Maritza Pamela Herrera Terán, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional, y, que he consultado todas las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

**Maritza Pamela Herrera Terán**

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Maritza Pamela Herrera Terán, bajo nuestra supervisión.

---

Ing. Luis Alberto Sinche B. Msc.

**DIRECTOR DE PROYECTO**

---

Ing. Omar Fernando Bonilla H. Msc.

**CODIRECTOR DE PROYECTO**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio del proyecto PII-DIQ-01-2017 “Obtención de nanocelulosa a partir de celulosa purificada de residuos agrícolas”, que se ejecuta en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, por su apoyo y por creer en mí. A mis hermanos y a la pequeña Amelia, por estar conmigo incondicionalmente. Este trabajo es nuestro, fruto de las risas y lágrimas que juntos compartimos.

A mi Director Ing. Luis Sinche y mi Codirector Ing. Omar Bonilla, quienes hicieron posible mi participación en este proyecto de investigación, por su amistad, guía, colaboración y por el tiempo dedicado a la supervisión de este trabajo.

A mis colegas del Centro Textil Politécnico por permitirme trabajar con ustedes. A mis amigos y mis Sin Texas por hacer de la universidad un lugar divertido y agradable.

Finalmente, a Carlos por apoyarme en todo momento y siempre estar a mi lado. Y a todas aquellas personas que de una u otra manera me apoyaron en la realización de este trabajo.

## DEDICATORIA

*A mis padres,  
mis hermanos.  
A la pequeña Amelia.  
Y a Carlos, por su invaluable apoyo.*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	<b>xv</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>xvi</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1 El Abacá	1
1.1.1 Variedades de la planta de abacá	1
1.1.2 Proceso de obtención de la fibra de abacá	2
1.1.3 Estructura y propiedades de la fibra de abacá	3
1.1.4 Aplicaciones de la fibra de abacá	4
1.1.5 Producción de abacá en el Ecuador	5
1.2 Celulosa	5
1.2.1 Estructura y propiedades	6
1.2.2 Procesos de obtención de celulosa	10
1.3 Nanocelulosa	11
1.3.1 Introducción	11
1.3.2 Tipos de nanocelulosa	12
1.3.3 Procesos de obtención de la nanocelulosa	14
1.3.3.1 Método Mecánico	14
1.3.3.2 Método Químico	14
1.3.4 Propiedades de la nanocelulosa	19
1.3.5 Aplicaciones de la nanocelulosa	21
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
2.1 Objetivos	22
2.1.1 Objetivo general	22
2.1.2 Objetivos específicos	22
2.2 Materiales, reactivos y equipos	22
2.2.1 Esquema de la fase experimental	22
2.2.2 Materiales y reactivos	22
2.2.3 Equipos	24
2.3 Determinación del método de lavado y las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis en el proceso de obtención de nanocristales de celulosa	25
2.3.1 Obtención y caracterización de celulosa	25

2.3.2	Obtención de nanocelulosa	28
2.3.3	Establecimiento del método de lavado y las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis para la obtención de nanocelulosa	30
2.3.3.1	Determinación del método de lavado	30
2.3.3.2	Determinación de las mejores condiciones de procesamiento	31
2.4	Evaluación del porcentaje de cristalinidad, tamaño del cristal promedio, estabilidad térmica y la incorporación de iones sulfato en la superficie de la nanocelulosa obtenida a las mejores condiciones determinadas	32
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>33</b>
3.1	Determinación del método de lavado y las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis en el proceso de obtención de nanocristales de celulosa	34
3.1.1	Obtención y caracterización celulosa	34
3.1.1.1	Obtención de celulosa	34
3.1.1.2	Caracterización de celulosa	35
3.1.2	Obtención de nanocelulosa y establecimiento del método de lavado y las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis para la obtención de nanocelulosa	40
3.1.2.1	Tiempo de hidrólisis 15 minutos, relación ácido/celulos 10, 11,5 y 13 mL/g	41
3.1.2.2	Tiempo de hidrólisis 30 minutos, relación ácido/celulosa 10, 11,5 y 13 mL/g	43
3.1.2.3	Tiempo de hidrólisis 45 minutos, relación ácido/celulosa 10, 11,5 y 13 mL/g	50
3.1.2.4	Tiempo de hidrólisis 60 minutos, relación ácido/celulosa 10 mL/g	52
3.2	Evaluación del porcentaje de cristalinidad, tamaño del cristal promedio, estabilidad térmica y la incorporación de iones sulfato en la superficie de la nanocelulosa obtenida a las mejores condiciones determinadas	55
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>61</b>
4.1.	Conclusiones	61
4.2.	Recomendaciones	62
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>70</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
<b>Tabla 1.1</b>	Dimensiones de NCC de varias fuentes	19
<b>Tabla 2.1</b>	Reactivos empleados	24
<b>Tabla 2.2</b>	Equipos empleados en la investigación	25
<b>Tabla 2.3</b>	Condiciones de experimentación para obtención de nanocelulosa a partir de diferentes fuentes de celulosa	29
<b>Tabla 2.5</b>	Condiciones de experimentación: tiempo de hidrólisis y relación ácido/celulosa	30
<b>Tabla 3.1</b>	Porcentajes de celulosa y lignina de las fibras de abacá	33
<b>Tabla 3.2</b>	Análisis químico de la pulpa de celulosa de puntas de abacá	36
<b>Tabla 3.3</b>	Dimensiones de las microfibrillas obtenidas con 15 minutos de hidrólisis	42
<b>Tabla 3.4</b>	Dimensiones de las microfibrillas obtenidas con 30 minutos de hidrólisis	44
<b>Tabla 3.5</b>	Dimensiones de las microfibrillas obtenidas con 45 minutos de hidrólisis	52
<b>Tabla 3.6</b>	Resumen de las características de los nanocristales obtenidos bajo diferentes tiempos de hidrólisis y relaciones ácido/celulosa	54
<b>Tabla 3.7</b>	Condiciones de experimentación para la obtención de NCC a partir de celulosa de puntas de abacá	55
<b>Tabla A.IV.1</b>	Dimensiones de las fibrillas de celulosa obtenidas del proceso de pulpaje a la sosa	74
<b>Tabla A.VI.1</b>	Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g	77
<b>Tabla A.VI.2</b>	Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 11,5 mL/g	78
<b>Tabla A.VI.3</b>	Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g	79
<b>Tabla A.VI.4</b>	Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g	80

<b>Tabla A.VI.5</b>	Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g	81
<b>Tabla A.VII.1</b>	Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 15 mL/g	82
<b>Tabla A.VII.2</b>	Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g	83
<b>Tabla A.VII.3</b>	Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 11,5 mL/g	84
<b>Tabla A.VII.4</b>	Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 13 mL/g	85
<b>Tabla A.VII.5</b>	Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 60 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g	86

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1</b>	Estructura interna de la fibra de abacá a) sección trasversal, b) vista longitudinal, c) terminales	4
<b>Figura 1.2</b>	Estructura química de la celulosa	6
<b>Figura 1.3</b>	Representación de una fibra de celulosa donde se muestran las regiones cristalinas y no cristalinas	7
<b>Figura 1.4</b>	Diferentes niveles de estructura de celulosa:(i) estructura molecular de un polímero de celulosa, (ii) microfibrillas, (iii) macrofibrilla, y (vi) diferentes capas en la pared celular, (v) zonas cristalinas	9
<b>Figura 1.5</b>	Imágenes TEM de NCC obtenidos de (a) ramio y (b) sisal	12
<b>Figura 1.6</b>	Imágenes MFA $\theta$ de NFC obtenidos de pulpa de madera	13
<b>Figura 1.7</b>	Imágenes TEM de NB	14
<b>Figura 1.8</b>	a) Mecanismo de hidrólisis ácida y b) esterificación de la superficie de los nanocristales de celulosa	16
<b>Figura 1.9</b>	Representación esquemática de la superficie de la cadena del polímero de celulosa después de realizada la hidrólisis con H <sub>0</sub> SO <sub>4</sub>	17
<b>Figura 1.10</b>	Diagrama del tamaño de los NCC en relación con el grado de polimerización a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18
<b>Figura 1.11</b>	Micrografía de una dispersión acuosa de NCC, observados con luz polarizada, escala 200 mm	20
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama de bloques del proceso de obtención de celulosa a partir de puntas de abacá secas	23
<b>Figura 2.2</b>	Diagrama de bloques del proceso de obtención de nanocelulosa a partir de celulosa de puntas de abacá	23
<b>Figura 2.3</b>	Puntas de fibra de abacá	24
<b>Figura 3.1</b>	Pulpa de celulosa de puntas de abacá obtenidas mediante digestión con NaOH	31
<b>Figura 3.2</b>	Micrografías de fibras de celulosa de puntas de abacá a)4X y b)10X	35
<b>Figura 3.3</b>	Espectro FTIR de a) puntas de abacá y b) pulpa de celulosa de puntas de abacá	37

<b>Figura 3.4</b>	Espectro DRX de la pulpa de celulosa de puntas de abacá	38
<b>Figura 3.5</b>	Termograma TGA de la pulpa de celulosa de puntas de abacá	39
<b>Figura 3.6</b>	Sedimento de celulosa formado en la etapa 4 del proceso de obtención de nanocelulosa	40
<b>Figura 3.7</b>	Precipitado de celulosa a pH neutro	41
<b>Figura 3.8</b>	Imágenes MEB de microfibrillas de celulosas obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa a) 10,0 mL/g b)11,5 mL/g y c)13 mL/g	42
<b>Figura 3.9</b>	Imágenes MEB de microfibrillas de selulosas obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa a) 10,0 mL/g y b)11,5 mL/g	44
<b>Figura 3.10</b>	Suspensión coloidal ácida obtenida con 30 minutos de tiempo de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g	45
<b>Figura 3.11</b>	Diagrama del potencial zeta de una suspensión ácida obtenida con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g	46
<b>Figura 3.12</b>	Suspensión de NCC a pH neutro	48
<b>Figura 3.13</b>	Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g a) imagen de altura b) perfil de altura a lo largo de la línea en a y c) distribución de dimensión lateral	49
<b>Figura 3.14</b>	Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g (a, b, c) 11,5 mL/g (d, e, f) 13 mL/g (g, h, i): a,d, g) imágenes de altura, b,e,h) perfiles de altura a lo largo de la línea en a, d, g y c, f, e i) distribución de dimensión lateral	51
<b>Figura 3.15</b>	Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 60 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g a) imagen de altura b) perfil de altura a lo largo de la línea en a y c) distribución de dimensión lateral	53
<b>Figura 3.16</b>	Nanocelulosa obtenida mediante hidrólisis con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56
<b>Figura 3.17</b>	Espectro FTIR a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa	57
<b>Figura 3.18</b>	Espectro DRX a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa	58

<b>Figura 3.19</b>	Termograma TGA a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa	59
<b>Figura A.V.1</b>	Espectro DRX de la pulpa de celulosa	75
<b>Figura A.VX.1</b>	Espectro DRX de la nanocelulosa	88

**ÍNDICE DE ANEXOS**

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Determinación de la humedad de las puntas de fibras de abacá	74
<b>ANEXO II</b>	
Determinación del rendimiento de celulosa obtenido del proceso de pulpaje	75
<b>ANEXO III</b>	
Determinación del contenido de celulosa y lignina de la pulpa de celulosa obtenida	76
<b>ANEXO IV</b>	
Dimensiones de las fibrillas de celulosa	78
<b>ANEXO V</b>	
Determinación del porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio de la pulpa de celulosa	79
<b>ANEXO VI</b>	
Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 y 30 minutos de hidrólisis	81
<b>ANEXO VII</b>	
Dimensiones de los nanocristales obtenidos con 30, 45 y 60 minutos de hidrólisis	87
<b>ANEXO VIII</b>	
Determinación del rendimiento de los nanocristales de celulosa	92
<b>ANEXO VX</b>	
Determinación del porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio de los nanocristales	94

## RESUMEN

Las puntas de abacá, que actualmente son consideradas como residuos, contienen porcentajes de celulosa mayores a 70 %, por lo que son ideales para la obtención de nanocristales de celulosa (NCC), que es un material innovador de alta cristalinidad y propiedades mecánicas.

El presente trabajo tuvo como objetivo la obtención de NCC a partir de pulpa de celulosa de puntas de abacá, mediante hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  64 % (p/p) a una temperatura de 45 °C, siguiendo un diseño factorial 4x3, cuyas variables de estudio fueron el tiempo de hidrólisis (15, 30, 45 y 60 min) y la relación ácido/celulosa (10,0, 11,5 y 13,0 mL/g). Para la purificación de los nanocristales se utilizaron dos métodos de lavado (por centrifugación y diálisis). Las variables de salida fueron el tamaño de los nanocristales y el rendimiento de estos.

La pulpa de celulosa se obtuvo por digestión con hidróxido de sodio a 140 °C por 60 minutos, a una concentración de 15 % sobre el peso de la fibra (spf) y con una relación licor de 1:5. La pulpa de celulosa obtenida presentó un aumento del porcentaje de celulosa del 73,28 % al 99,28 %.

Las mejores condiciones de tiempo y relación ácido/celulosa para la obtención de NCC fueron de 45 min y 10 mL/g, purificadas a través del lavado mediante diálisis, que produjeron nanocristales con dimensiones 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 %).

## INTRODUCCIÓN

Las investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales biodegradables han captado la atención de varios investigadores en los últimos años. La obtención de materiales innovadores y especiales a partir fuentes naturales, ha sido evaluado en diversos estudios, que se han enfocado en usar la fuente natural más abundante de todas, la celulosa (Cintil, Lovely, y Sabu 2014, p. 20). La celulosa es uno de los componentes estructurales de las plantas, es un material renovable, biodegradable y no tóxico (Cintil et al., 2014, p. 20).

Ecuador es un país eminentemente agrícola, así, según la Encuesta de Superficie y Producción Agropecuaria Continua (ESPAC) del año 2012 presentada por el INEC, existen 7,38 millones de hectáreas cultivadas, dentro de las cuales el 18,74 % corresponde a cultivos permanentes como: abacá, caña de azúcar, banano, palma africana, entre otros (INEC, 2012, pp. 1,2,32). Tal producción conlleva, una gran generación de residuos, que no pueden ser aprovechados como alimento; y que requieren ser desechados de otras maneras, a menudo poco amigables con el ambiente. En el caso particular del abacá, según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO). Ecuador es el segundo mayor productor a nivel mundial, con una producción de 10 mil toneladas por año (FAO, 2010). Actualmente la fibra de abacá se exporta únicamente como materia prima, y además se aprovecha solamente el 15 % (p/p) de la planta (Bonilla, 2000), lo que genera un gran volumen de residuos, como las puntas de las fibras que no cumplen con la calidad, color y desfibrado para ser exportadas (Alfaro, 2008, p. 23); éstas podrían ser aprovechadas si se les transforma para darles valor agregado.

Una alternativa para estos residuos es transformarse en nanocelulosa, material innovador, sustentable, biodegradable, y altamente cristalino que posee propiedades únicas, que permiten usar este material en diversas aplicaciones como: refuerzo de matrices poliméricas y biocompuestos, elaboración de transformadores eléctricos, capacitores, areogeles, hidrogeles, entre otros (Castro

y Delgado, 2016, p. 59; Lu y Hsieh, 2010, p. 329). Aplicaciones que resultan más atractivas que simplemente usarlos como compost o biomasa.

La obtención de nanocelulosa se realiza a través de un aislamiento y purificación de las zonas cristalinas de la celulosa mediante métodos mecánicos y/o químicos (Lin y Dufresne, 2014, p. 303). De todos éstos, la hidrólisis ácida es un método práctico que consiste en la remoción de las zonas amorfas de la celulosa a través de la disolución de estas, dejando libres las zonas cristalinas (menos reactivas) de tamaño nanométrico, que son las de interés industrial y/o de investigación (Castro y Delgado, 2016, p. 57; Bolio et al., 2011, p. 292). Generalmente se emplea  $H_2SO_4$  como agente hidrolizante debido a que este permite obtener suspensiones coloidales más estables, gracias a la inserción de los grupos sulfato en la superficie de la nanocelulosa, algo que repercute en la etapa de purificación de los nanocristales (Ioelovich, 2012, pp. 1, 4,5).

En Ecuador, se ha avanzado también en este campo, por ejemplo, Carchi (2014), obtuvo nanocelulosa de raquis de banano, y el Centro Neotropical para investigación de la biomasa (CNIB) de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador estudió la obtención de nanocelulosa a partir de tagua. Actualmente no existen estudios sobre la obtención de nanocelulosa a partir de fibras o puntas de abacá, siendo éste el objetivo principal de esta investigación.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 EL ABACÁ

El abacá cuyo nombre científico es *Musa Textiles Néé*, es una planta herbácea que pertenece a la familia *Musacea*. Visualmente es similar a la planta del plátano y banano. La planta de abacá mide en promedio 5 m, pero puede llegar hasta los 7 m, y sus fibras pueden alcanzar un largo de hasta 3 m; se desarrolla en lugares cálidos y lluviosos con temperaturas entre 22 y 28 °C (Alann, 2006, pp. 78-79; Maldonado, 2000; Chamba, Mora, Terán, Guaipacha y de Lourdes, 2017).

El principal producto que se obtiene de la planta de abacá son sus fibras, que después de ser extraídas y tratadas adecuadamente son ampliamente usadas para la elaboración de sogas, cordeles, bramantes y líneas de pesca, mientras la pulpa se usa para la elaboración de papel (FAO, 2010). La planta tiene un ciclo de producción de 15 a 20 años y para su primera cosecha se requiere un lapso de 18 a 24 meses, después de lo cual se puede extraer la fibra cada 2 o 3 meses (Alann, 2006, pp. 78-79). En cuanto a la estructura interna, la planta presenta varios pseudotallos o tallos falsos que son delgados y espigados, compuestos por vainas de hojas que salen en forma radiada de un sistema central de raíces y es aquí donde se encuentra la fibra. Las vainas externas son de color negro o rojizo y presentan fibras gruesas, cortas con un color oscuro que son de menor calidad, a medida que se avanza hacia el interior del tallo se pueden encontrar vainas con fibras más largas de color más claro, hasta que en el cilindro central del tallo nuevamente se encuentran fibras cortas, pero de color blanco y de una mejor calidad (Alann, 2006, p. 79; Maldonado, 2000).

### 1.1.1 VARIEDADES DE LA PLANTA DE ABACÁ

Son aproximadamente 40 las variedades de abacá reportadas en Filipinas, siendo tan solo 3 las cultivadas en Ecuador que son (Vijayalakshmi, Neeraja, Kavitha y Hayavadana, 2014, p. 7)

- Bungalán: corresponde a una variedad de abacá precoz en la que sus pseudotallos son pequeños y delgados, presentan un color café en la base y un verde amarillento en la parte superior, produce fibras blancas y suaves. Esta es la variedad que más se siembra en el país y su producción empieza a los 18 meses, con cosechas a intervalos de 3 meses (Chamba et al., 2017; Vijayalakshmi et al., 2014, p. 7).
- Tangongón: ésta es una variedad que posee pseudotallos anchos y largos, que permite la obtención de una fibra más fuerte, pesada, áspera y ligeramente coloreadas. Son plantas con un desarrollo lento de 20 a 24 meses para su cosecha, además, sus fibras son duras de extraer (Chamba et al., 2017; Vijayalakshmi et al., 2014, p. 8).
- Manguindanao: variedad que presenta pseudotallos largos, sus fibras son blancas, suaves y brillosas de fácil extracción. La cosecha se realiza cada 15 meses una vez que aparece el primer retoño (Vijayalakshmi et al., 2014, p. 8).

### **1.1.2 PROCESO DE OBTENCIÓN DE LA FIBRA DE ABACÁ**

El proceso de extracción de la fibra de abacá conlleva varias etapas, que se describen a continuación (PhilFIDA, 2016, pp. 17-21).

- a. Deshoje o sunke: consiste en deshojar y despuntar los tallos que serán cosechados mediante el uso de una cuchilla.
- b. Corte de tallos: se cortan los tallos seleccionados de forma inclinada (bisel) y hacia afuera a una distancia de 10 cm del suelo, con el fin de evitar la pudrición e ingreso de enfermedades.
- c. Tuxeado: se lleva a cabo mediante la separación de las vainas que conforman el tallo en tiras denominadas tuxies con un tamaño entre 5 a 8 cm de diámetro, en cuanto a su longitud ésta depende del tamaño que presente el tallo.

- d. Transporte de los tuxies: para esto se agrupan los tuxies en grupos denominados tongos para ser trasportados a la desfibradora.
- e. Desfibrado: consiste en remover el material no fibroso mediante el uso de una máquina conformada por un rodillo, un sistema de embrague y apertura de cuchillas. Se coloca una parte del tuxie en el rodillo y otra entre las cuchillas con el fin de lograr que se desprenda la fibra. Ese proceso se debe realizar en un periodo de 8 a 12 horas a partir del corte del tallo, para evitar que la fibra se decolore.
- f. Secado: se realiza al aire libre en tendales, el tiempo de secado varía entre horas y días dependiendo de las condiciones climáticas de la zona. Paralelamente se clasifican las fibras respecto a su color, además se corta las puntas de las fibras que no cumplen con la calidad que posea ésta. Una vez seca la fibra se almacena en bodegas cubiertas y con ventilación.

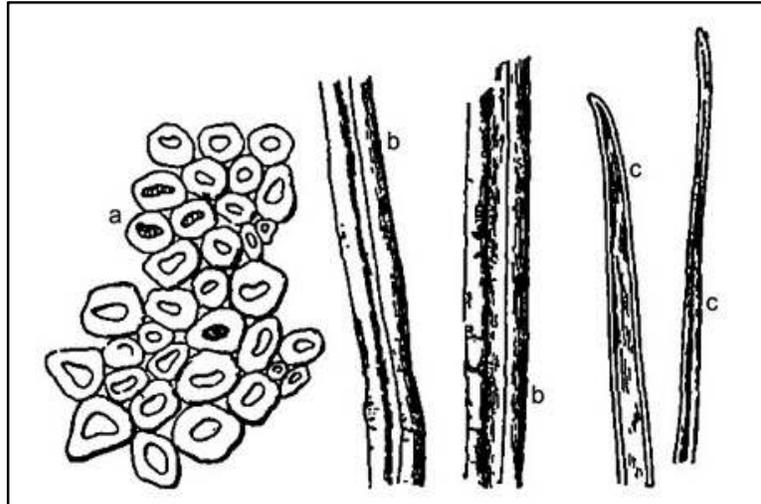
### **1.1.3 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA FIBRA DE ABACÁ**

La fibra de abacá posee una sección transversal ovalada con la presencia de lumen, como se muestra en la Figura 1.1 a. En cuanto a su sección longitudinal (Figura 1.1 b y c), se observa que la fibra no presenta convoluciones, lo que hace que posea un buen lustre. Las fibras son largas y lisas, miden de 8 a 12 mm de longitud y desde 10 hasta 25  $\mu\text{m}$  de diámetro, con un espesor de pared celular de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , se encuentran en forma helicoidal, con un ángulo de espiral de  $22,5^\circ$  (Lewin, 2007, pp. 481, 482; Cai et al., 2015, p. 30).

Las fibras de abacá presentan una densidad de 1,5 g/mL y una recuperación de absorción de humedad de 9,5 %, medido a condiciones normales ( $21^\circ\text{C}$  y 65 % de humedad relativa), por lo que tiene una mayor capacidad de absorción que el algodón (7-8 %) (Lewin, 2007, pp. 490, 492).

En cuanto a sus propiedades mecánicas posee un módulo de Young de 72 GPa, lo

que indica que es un material rígido, además, presenta una resistencia a la tracción entre 600 hasta 900 MPa, superior a la del algodón (287-596 MPa), superándolo en este aspecto. El abacá presenta una baja resiliencia, por lo cual, no tiende a formar arrugas (Cai et al., 2015, p. 27; Lewin, 2007, pp. 496, 497).



**Figura 1.1** Estructura interna de la fibra de abacá a) sección transversal, b) vista longitudinal, c) terminales  
(Lewin, 2007, p. 481)

Una de las particularidades más singulares del abacá es su gran resistencia al daño de agua salada, agua dulce, y acción de elementos naturales, como la radiación solar (Lewin, 2007, p. 497).

#### 1.1.4 APLICACIONES DE LA FIBRA DE ABACÁ

La fibra de abacá tiene varios usos, el principal es en la elaboración de cuerdas, cordones, redes de pesca y cabos marinos, debido a su alta resistencia al agua salada, también se emplea en la fabricación de bolsas de té, envolturas de embutidos, filtros de cigarrillo, papel filtro, filtros de aceites, filtros al vacío, papel moneda, alfombras, muebles, esterillas, persianas, individuales de mesa, sombreros, zapatillas de tipo alpargatas, abanicos, etc. (Chang y Montero, 2015, p. 45; Maldonado, 2000). Debido a que la fibra es áspera posee un uso textil

restringido a la elaboración de no tejidos como cofias, pañales y batas (Abaca Philippines, 2007; Maldonado, 2000)

Otra aplicación actual es en la fabricación de materiales compuestos, debido a su alta resistencia mecánica, por ejemplo, Mercedes Benz ha usado una mezcla de polipropileno y abacá en partes del cuerpo de automóviles, con el fin de reducir el peso de estos (Cai et al., 2015, p. 28; FAO, 2010).

### **1.1.5 PRODUCCIÓN DE ABACÁ EN EL ECUADOR**

Ecuador es el segundo mayor productor de abacá a nivel mundial, en el 2010 la producción de abacá fue de 10 mil toneladas, para el 2014 la cifra fue de 13 135 toneladas y en el año 2015 fue de 14 765 toneladas, por lo cual la expectativa de exportación y producción va en aumento (BCE, 2017; FAO, 2010). Según datos del Banco Central del Ecuador, desde el año 2014 el promedio de exportación de abacá aportó al país con 15 millones de dólares. Entre los principales importadores está China, Estados Unidos, y Reino Unido, también se exporta a Japón, Nepal y República de Sudáfrica (BCE, 2017; Trade Map, 2017).

La fibra de abacá que se produce en el país presenta cinco diferentes grados de calidad, que se definen de acuerdo con el nivel de limpieza, color y resistencia que presente la fibra. En el país la tercera clase es la que más se produce (55 %), seguida de la cuarta y quinta clase (15 %) (Bonilla, 2000; Chamba et al., 2017).

## **1.2 CELULOSA**

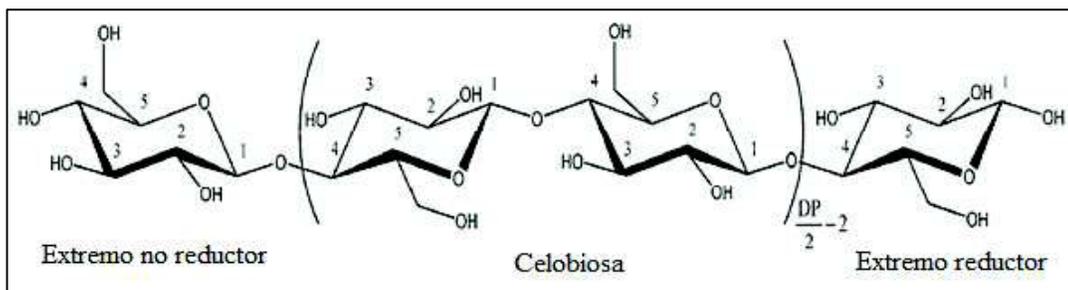
La celulosa es uno de los materiales más abundantes del planeta. Es biodegradable, renovable, y no tóxica; se encuentra distribuido mayormente en plantas, varios animales marinos, como los *Tunicados* y en menor cantidad en algas, hongos, bacterias como la *Acetobacter xylinum*, e incluso en amebas (Castro y Delgado, 2016, p. 56; Cintil et al., 2014, p. 20; Habibi et al., 2010, p. 3480).

Fue descubierta en 1838 por el químico Anselme Payen, quien logró aislarla por primera vez de la materia vegetal y con ello determinó su fórmula, mientras la estructura del polímero de celulosa la realizó Hermann Staudinger en 1920 (Visakh y Sabu, 2010, p. 121).

En las plantas, la celulosa representa el 33 % de la masa total. Además de la celulosa, las plantas poseen diferentes sustancias como: lignina, hemicelulosa, pectinas y ceras (Visakh y Sabu, 2010, p. 122). La celulosa es considerada como un biopolímero, debido a que corresponde a una macromolécula con carácter biodegradable; independientemente de su origen, la celulosa se puede caracterizar como un homopolímero de alto peso molecular (Castro y Delgado, 2016, p. 56; Dufresne, 2013, p. 220).

### 1.2.1 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

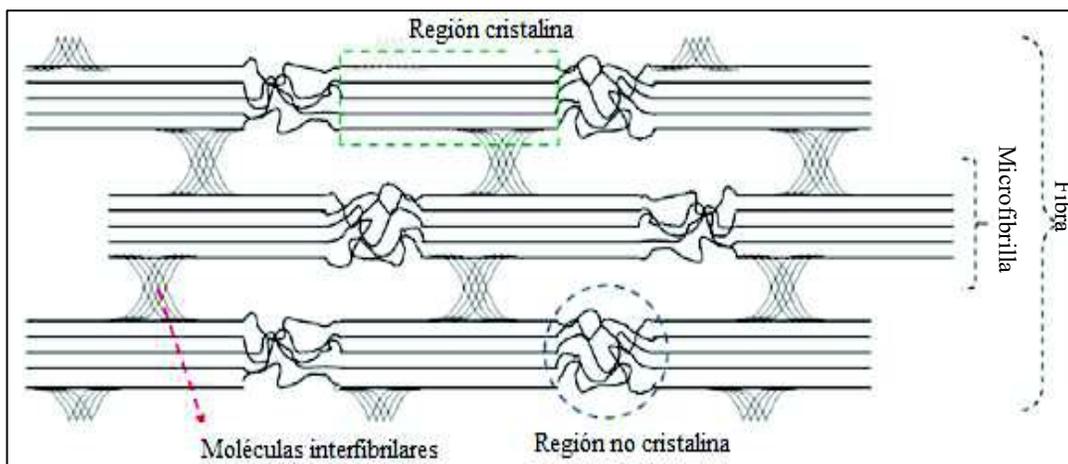
La celulosa es un polisacárido lineal de cadenas largas que no presentan ramificaciones, su fórmula es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , es caracterizado como un homopolímero lineal de alto peso molecular, formado por residuos de  $\beta$ -D-glucosa que se encuentran unidos mediante enlaces  $\beta$  1,4-glucosídicos, en la que cada unidad de residuo de glucosa se encuentra rotada  $180^\circ$  con respecto a su predecesor, el segmento que se repite a lo largo de la cadena corresponde a un dímero de glucosa denominado celobiosa, como se muestra en la Figura 1.2 (Habibi et al., 2010, p. 3480; Visakh y Sabu, 2010, p. 121).



**Figura 1.2** Estructura química de la celulosa  
(Habibi et al, 2010, p. 3481)

La cadena de celulosa posee una asimetría química direccional con respecto a los términos de su eje molecular, donde un extremo es denominado reductor, debido a que corresponde a una unidad de hemiacetal y el otro es no reductor porque presenta un grupo hidroxilo colgante (Cintil et al., 2014, p. 22; Habibi et al., 2010, p. 3480)

La celulosa tiene una estructura estable, debido a la red de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares que se forman entre diferentes cadenas de celulosa. Debido a la presencia de estos enlaces entre las cadenas, se forman fibrillas que presentan regiones con estructuras cristalinas muy estables y altamente ordenadas denominadas nanocelulosa o zonas cristalinas, también existen regiones desordenadas con una orientación menor denominadas zonas amorfas como se ilustra en la Figura 1.3 (Bolio et al., 2011, p. 292; Börjesson y Westman, 2015, p. 160; Habibi et al., 2010, p. 3481).



**Figura 1.3** Representación de una fibra de celulosa donde se muestran las regiones cristalinas y no cristalinas (Börjesson y Westman, 2015, p. 163)

Se debe mencionar que la red de enlaces hidrógeno intermolecular puede variar ampliamente debido a la fuente de celulosa, método de extracción o a tratamientos posteriores, lo que da lugar a polimorfos de celulosa. Se han identificado seis polimorfos de celulosa I, II, III, III<sub>tt</sub>, IV<sub>t</sub>, IV<sub>tt</sub> que se distinguen por difracción de rayos X (DRX) (Habibi et al., 2010, p. 3482; Isogai et al., 1989, p. 3168). El polimorfo de

celulosa I corresponde a la proveniente de algas, bacterias y de la pared celular de las plantas, el polimorfo de celulosa II se obtiene a partir de celulosa regenerada con hidróxido de sodio, el polimorfo de celulosa III es celulosa tratada con amoníaco, los polimorfos de celulosa III<sub>tt</sub>, IV<sub>t</sub>, IV<sub>tt</sub> corresponden a diferentes tratamientos térmicos de la celulosa (Borysiak y Doczekalska, 2005, p. 88; Habibi et al., 2010, p. 3482; Isogai et al., 1989, p. 3168).

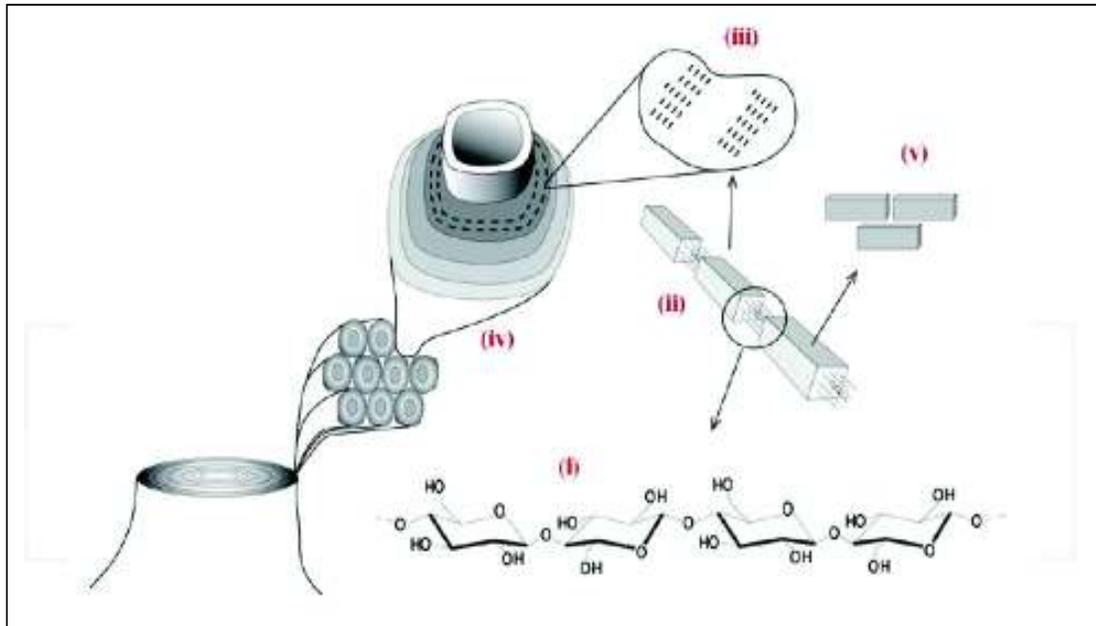
El polimorfo de celulosa I posee dos subalomorfos, denominados I<sub>α</sub> y I<sub>β</sub>, que corresponden a fases cristalinas con sistemas triclinicos y monoclinicos, respectivamente. El primero se encuentra en la celulosa proveniente de algas, bacterias y puede estar presente en la pared celular de algunas plantas, mientras que el segundo se encuentra presente solamente en la pared celular de las plantas (Habibi et al., 2010, p. 3482; Wada et al., 2003, p. 155).

La fase cristalina I<sub>α</sub> presenta picos a  $2\theta^\circ = 15,4^\circ; 16,2^\circ$  y  $34,6^\circ$  que están asociados a los planos  $0\bar{1}0$ , 100, 114 respectivamente, mientras que la fase I<sub>β</sub> pose picos a  $2\theta^\circ = 14,7^\circ; 16,4^\circ; 22,6^\circ$  y  $34,5^\circ$  que están asociados a los planos  $1\bar{1}0$ , 110, 200 y 004 respectivamente (Borysiak y Doczekalska, 2005, p. 88; Wada et al., 2003, p. 156).

Wada, Kondo y Okano (2003), estudiaron los espectros infrarrojos (FTIR) de estas dos fases cristalinas, las bandas en  $3240\text{ cm}^{-1}$  y  $750\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a la fase I<sub>α</sub>, mientras que las bandas a  $3270\text{ cm}^{-1}$  y  $710\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a la fase I<sub>β</sub>. Estas bandas pertenecen a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H y a las flexiones fuera del plano respectivamente (p. 155).

En la Figura 1.4 se muestran los diferentes niveles de la estructura de la celulosa donde: (i) representa la estructura molecular de un polímero de celulosa, los polímeros de celulosa se agregan entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar microfibrillas (ii), que presentan zonas cristalinas (v) y no cristalinas. La agrupación de varias microfibrillas se denomina macrofibrillas (iii). Las macrofibrillas se encuentran orientadas en 4 capas distintas en la pared celular (iv). Las macrofibrillas desempeñan un papel importante en la pared celular de las plantas

debido a que proporcionan a la misma una alta resistencia (Börjesson y Westman, 2015, p. 161; Lu y Hsieh, 2010, p. 329).



**Figura 1.4** Diferentes niveles de la estructura de celulosa: (i) estructura molecular de un polímero de celulosa, (ii) microfibrillas, (iii) macrofibrilla, y (iv) diferentes capas en la pared celular, (v) zonas cristalinas  
(Börjesson y Westman, 2015, p. 161)

Como se mencionó anteriormente, las cadenas de celulosa forman zonas cristalinas que son difíciles de penetrar por reactivos y disolventes lo cual provoca que la celulosa sea insoluble en la mayoría de solventes orgánicos convencionales: agua y en álcalis fuertes a bajas temperaturas; en cuanto a las zonas amorfas, éstas son más accesibles y susceptibles a reactivos y disolventes (Börjesson y Westman, 2015, p. 161).

Debido al gran número de grupos hidróxilos que posee, la celulosa es altamente hidrofílica y sus fibras se hidratan e hinchan al absorber agua como, por ejemplo, el algodón, que es capaz de absorber hasta diez veces su peso en agua (Börjesson y Westman, 2015, p. 161; Lewin, 2007, p. 490).

Las microfibrillas presentan rigidez y altas propiedades mecánicas gracias a las

zonas cristalinas que poseen, en cuanto a su tamaño, presentan valores diversos debido a que éste varía dependiendo de la fuente. Asimismo, es importante mencionar que la determinación del tamaño tiene una gran complejidad, debido a su alta tendencia a la auto asociación, lo que ocasiona la formación agregados fibrilares (Visakh y Sabu, 2010, p. 125).

### **1.2.2 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE CELULOSA**

Para la obtención de celulosa se necesita remover la lignina y los otros componentes presentes en las fibras o maderas, este proceso se conoce como deslignificación y consiste en procedimientos que disuelven a la lignina en medios ácidos o álcalis a través de una cocción química de las fibras o astillas de madera a altas temperaturas y presiones.

Existen varios procesos químicos, siendo los más importantes (Chávez-Sifontes y Domine, 2013, pp. 20-23):

- a. Proceso a la sosa: consiste en la cocción de las fibras a temperaturas de 140 a 170 °C en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración del 4 al 6 % con relación a la razón licor empleada. En este proceso no se ve afectada mayormente la celulosa, y emplea temperaturas bajas de digestión con respecto a los otros métodos.
- b. Proceso Kraf o al sulfato: se emplea como solución licor NaOH y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), la cocción se realiza a temperaturas de 160 a 180 °C por 4 a 6 horas. Debido a la presencia de sulfuro en el pulpaje se acelera la degradación de la celulosa, por lo que se obtienen pulpas de color oscuro.
- c. Proceso al sulfito: la solución licor empleada en este procedimiento consiste en una disolución de ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) y bisulfito de calcio ( $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ), la cocción se realiza a altas temperaturas entre 128 y 180 °C, de este proceso se obtienen pulpas con altos rendimientos, pero presenta altos costos de operación.

## 1.3 NANOCELULOSA

### 1.3.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó anteriormente las cadenas de celulosa se agregan entre sí mediante enlaces de hidrógeno para formar microfibrillas, que presentan zonas cristalinas y no cristalinas; cuando se eliminan las zonas amorfas de las microfibrillas se obtiene nanocelulosa, ya sea en nanocristales de celulosa (NCC) o nanofibrillas de celulosa (NFC), que corresponden a un material con propiedades mecánicas altas, baja densidad, gran capacidad dieléctrica y que presentan dimensiones en el rango de los nanómetros (Castro y Delgado, 2016, p. 57; Cintil et al., 2014, p. 22; Jiang y Hsieh, 2013, p. 32).

La nanocelulosa se puede obtener a través de varios métodos que permiten la liberación de los dominios cristalinos de las microfibrillas de celulosa como: tratamientos enzimáticos, oxidación con radical nitroxilo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), tratamientos con líquidos iónicos, molienda de alta energía, homogeneización a alta presión, ultrasonificación y tratamientos ácidos; este último es el método más usado en la obtención de NCC (Dufresne, 2013, p. 222; Jiang y Hsieh, 2013, p. 32; Wang, Sain y Oksman, 2007, p. 90).

Varios estudios reportan la obtención de nanocelulosa a partir de diferentes fuentes, como: Bolio et al. (2011), estudiaron la obtención de nanocelulosa a partir del raquis del banano, Beck et al. (2005), reportaron la obtención de nanocelulosa a partir de pulpa de madera, Jiang y Hsieh, (2013), obtuvieron nanocristales de celulosa a partir de paja de arroz, usando hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$ .

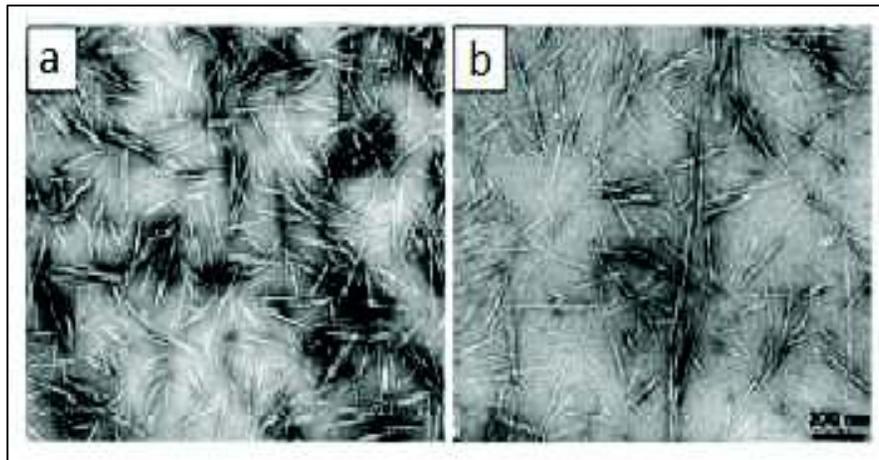
La producción de nanocelulosa a nivel industrial inició en 2012 en Canadá por CelluForce que cuenta con una capacidad de producción de una tonelada de nanocristales de celulosa por día. Actualmente existen dos plantas piloto de nanocelulosa en donde se produce nanocristales y nanofibrillas de celulosa, éstas se encuentran ubicadas en Estados Unidos y Suecia (Börjesson y Westman, 2015, p. 162).

### 1.3.2 TIPOS DE NANOCELULOSA

La nanocelulosa se puede dividir en tres tipos, (1) nanocristales de celulosa (NCC), o también denominados celulosa nanocristalina o nanowhiskers de celulosa, (2) nanofibrillas de celulosa (NFC) y (3) nanocelulosa bacteriana (NB) (Lin y Dufresne, 2014, p. 303).

#### a. Nanocristales de celulosa (NCC)

Los NCC son nanopartículas cristalinas en forma de barras alargadas, que se asemejan a un grano de arroz como se ilustra en la Figura 1.5, éstos se obtienen a través de la dilución de las regiones amorfas de la celulosa mediante hidrólisis ácida controlada. Las dimensiones geométricas de los nanocristales dependen del origen de la celulosa y las condiciones de hidrólisis como: temperatura, tiempo de reacción y concentración del ácido; generalmente presentan un espesor entre 5 a 50 nm, y longitud desde 100 hasta 500 nm o de 100 nm a varios micrómetros (Dufresne, 2013, p. 222; Habibi et al., 2010, p. 3484; Lin y Dufresne, 2014, p. 303).



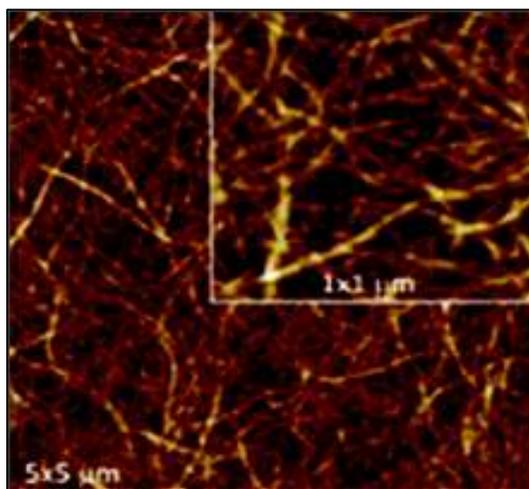
**Figura 1.5** Imágenes TEM de NCC obtenidos de (a) ramio y (b) sisal (Habibi et al., 2010, p. 3484)

#### b. Nanofibrillas de celulosa (NFC)

Los NFC corresponden a partes cristalinas y amorfas, su forma se asemeja a un

tallarín como es mostrado en la Figura 1.6. Poseen un diámetro que varían de 10 a 100 nm y su longitud está sobre los 1 000 nm, dependiendo de la fuente de celulosa, proceso de obtención y pretratamiento (Dufresne, 2013, p. 222; Lin y Dufresne, 2014, p. 303).

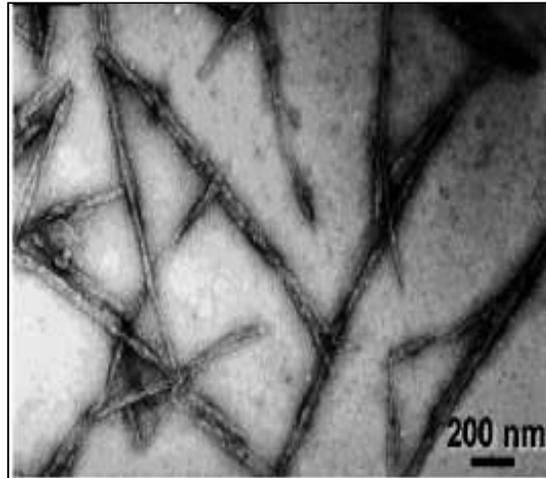
Los métodos de obtención empleados para su extracción son tratamientos mecánicos como: crumolienda, homogeneización a alta presión y electrospinning (Dufresne, 2013, p. 222; Lin y Dufresne, 2014, p. 303).



**Figura 1.6** Imágenes MFA de NFC obtenidos de pulpa de madera (Salas, Nypelö, Rodríguez-Abreu, Carrillo y Rojas, 2014, p. 384)

### c. Nanocelulosa bacteriana (NB)

La nanocelulosa bacteriana se obtiene a partir de un proceso de biosíntesis, donde las cadenas de glucosa se producen dentro del cuerpo de las bacterias y son extruídas a través de pequeños poros presentes en la superficie; a partir de estas cadenas se forman fibrillas semejantes a la NCF como se muestra en la Figura 1.7 (Lin y Dufresne, 2014, p. 203). La nanocelulosa bacteriana es sintetizada principalmente por la bacteria *Acetobacter xylinum*, y presenta diámetros de 20 a 100 nm. La producción de nanocelulosa bacteriana es bastante limitada debido a su bajo rendimiento y al alto costo para el desarrollo de las bacterias (Lin y Dufresne, 2014, p. 203).



**Figura 1.7** Imágenes TEM de NB  
(Habibi et al., 2010, p. 3484)

### **1.3.3 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA**

#### **1.3.3.1 Método mecánico**

Consiste en la remoción de las partes amorfas de la celulosa mediante técnicas como: molienda de alta energía, homogeneización a alta presión, liofilización y ultrasonificación (Castro y Delgado, 2016, p. 57; Jiang y Hsieh, 2013, p. 32).

Estos procesos mecánicos producen nanocelulosa con dimensiones muy variadas de 10-100 nm de espesor y longitudes sobre los 1 000 nm, sin embargo, presentan una baja cristalinidad con respecto a la nanocelulosa obtenida por métodos químicos, debido al daño mecánico al que son sometidos los cristales (Castro y Delgado, 2016, p. 57; Jiang y Hsieh, 2013, p. 32; Wang et al., 2007, p. 90).

#### **1.3.3.2 Método químico**

Corresponde a la dilución de las zonas amorfas de las microfibrillas de celulosa, a través de hidrólisis ácida, tratamientos enzimáticos u oxidación TEMPO (Jiang y Hsieh, 2013, p. 32; Wang et al., 2007, p. 90). A continuación, se describe la hidrólisis

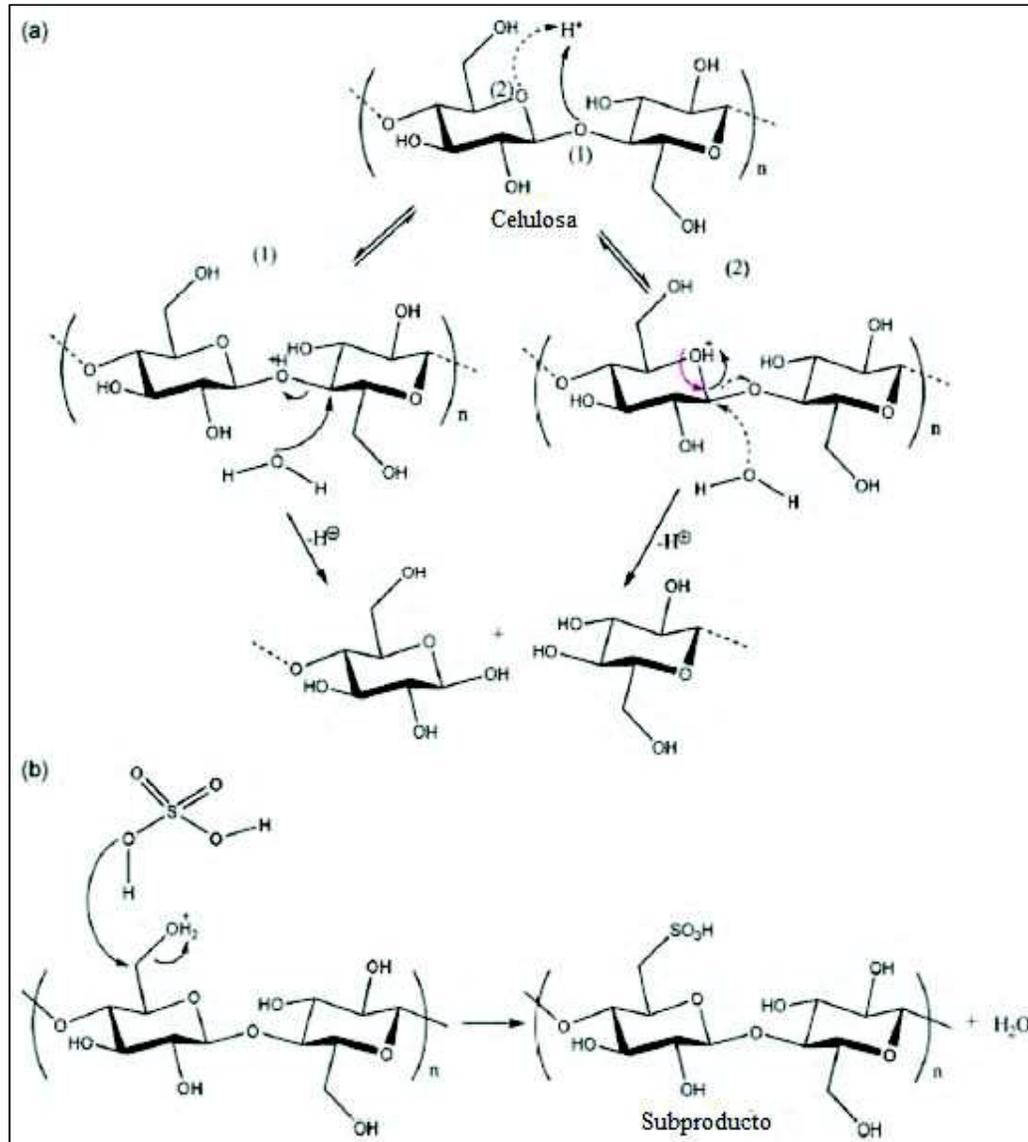
ácida, que es el método más empleado en la obtención de nanocristales de celulosa:

Básicamente, la hidrólisis ácida involucra la digestión de la celulosa con ácido. Al inicio de este proceso el ácido se difunde en las zonas amorfas de las fibras de celulosa e hidrolizan 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 (zonas menos reactivas) de tamaño nanométrico como se observa en la Figura 1.8 (Börjesson y Westman, 2015, p. 165; Dufresne, 2013, p. 222; Lu y Hsieh, 2010, p. 330).

Dong, Revol y Gray (1998) estudiaron la relación entre el tiempo de hidrólisis con el tamaño de los NCC obtenidos mediante hidrólisis ácida con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  64 % (p/p) a 45 °C durante 10 hasta 240 minutos, donde señalan que la reacción fue rápida en las primeras etapas, debido a que el ácido se difundió en las zonas amorfas hidrolizando los enlaces glucosídicos más accesibles, después la reacción en el extremo reductor de las fibras de celulosa, como en la superficie de las regiones cristalinas es más lenta (pp. 24, 25).

La dilución de los enlaces glucosidos depende de las condiciones de hidrólisis en relación al tipo de ácido utilizado y concentración, así como el tiempo de reacción y temperatura (Saxena, 2013, p. 24). Se han utilizado ácidos como el sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, nítrico y acético para la obtención de NCC. Sin embargo, generalmente se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como agente hidrolizante debido a que éste permite obtener suspensiones coloidales altamente estables, con altos rendimientos, lo que facilita la etapa de purificación (loelovich, 2012, pp. 1, 4,5).

Según Sckoglund et al. (2013) si el potencial zeta es menor a 20 mV sea en carga positiva o negativa, se considera que la suspensión es inestable por lo cual es propensa a aglomerarse y sedimentar, debido a que las fuerzas de repulsión disminuye (p. 8885).

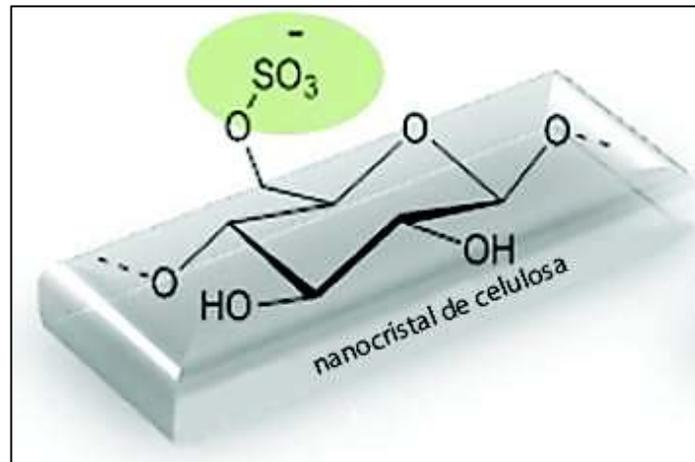


**Figura 1.8** a) Mecanismo de hidrólisis ácida y b) esterificación de la superficie de los nanocristales de celulosa  
(Lu y Hsieh, 2010, p. 331)

Las suspensiones de NCC obtenidas mediante hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presentan un potencial zeta de promedio -62,6 mV, por lo que se obtiene suspensiones coloidales estables a valores de pH ácidos (Börjesson y Westman, 2015, p. 166; Jiang y Hsieh, 2013, p. 37).

Una consecuencia interesante del empleo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es que se obtienen nanocristales cargados negativamente, debido a la esterificación entre los grupos

hidroxilo superficiales y una molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conversión de celulosa-OH a celulosa-OSO $_3$ -H $^+$ ) como se observa en la Figura 1.9 (Börjesson y Westman, 2015, p. 166; Saxena, 2013, p. 24).



**Figura 1.9** Representación esquemática de la superficie de la cadena del polímero de celulosa después de realizada la hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Börjesson y Westman, 2015, p. 166)

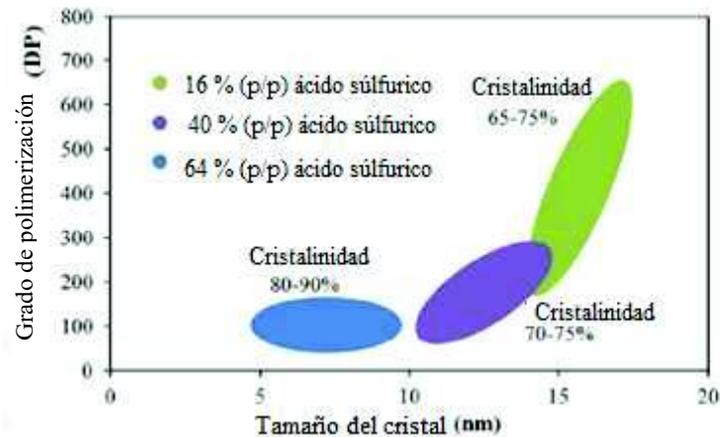
La cantidad de iones sulfato que se esterifica en la superficie de los nanocristales se puede controlar a través de la concentración del ácido, tiempo de reacción y temperatura, por ejemplo, al usar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 64 % (p/p), se unirían del 0,5 a 2,0 % de iones sulfatos a la superficie de los nanocristales (Börjesson y Westman, 2015, p. 166; Lin y Dufresne, 2014, p. 306).

La concentración del ácido, el tiempo, la temperatura de reacción y la relación ácido celulosa, son algunos de los parámetros más importantes a controlar en la hidrólisis (Börjesson y Westman, 2015, p. 167). Una reacción donde el tiempo sea demasiado largo hidrolizará por completo la celulosa, y un tiempo de reacción corto producirá fibras de gran tamaño no dispersas (Börjesson y Westman, 2015, p. 167; loelovich, 2012, p. 1).

El tiempo y la temperatura de reacción se relacionan entre sí, una temperatura elevada acorta el tiempo de reacción y viceversa (Börjesson y Westman, 2015, p. 167). En cuanto a la concentración del ácido, si se usan concentraciones elevadas

(>68 % (p/p)) se destruye por completo la celulosa, mientras que a concentraciones menores a 64 % (p/p) no se logra la dilución completa de las zonas amorfas por lo cual se obtienen nanocristales de mayor tamaño y con un elevado grado de polimerización (Börjesson y Westman, 2015, p. 167; loelovich, 2012, pp. 1,4,5).

La Figura 1.10 muestra un diagrama del tamaño de los NCC en relación con el grado de polimerización a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durante la hidrólisis, el grado de polimerización disminuirá y la cristalinidad aumentará debido a la dilución de regiones amorfas, y como resultado se obtendrán nanocristales más pequeños (Börjesson y Westman, 2015, p. 167).



**Figura 1.10** Diagrama del tamaño de los NCC en relación con el grado de polimerización a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Börjesson y Westman, 2015, p. 168).

En cuanto a la temperatura se recomienda realizar la hidrólisis a 45 °C, que corresponde a la temperatura a la que se alcanza la mayor solubilidad de las zonas amorfas de la celulosa (Börjesson y Westman, 2015, p. 167; Saxena, 2013 p. 27). El rango de concentración de la relación ácido/celulosa es desde 8,75 mL/g hasta 17,5 mL/g, y el tiempo de reacción va desde 15 hasta 60 minutos (loelovich, 2012, pp. 1, 4,5; Jiang y Hsieh, 2013, p. 32).

El tamaño de los nanocristales de celulosa depende de la fuente de celulosa empleada como se muestra en la Tabla 1.1. Las condiciones de procesamiento durante la hidrólisis también influyen en el tamaño y porcentaje de cristalinidad de

los nanocristales, por ejemplo, tiempos de reacción largos producirán NCC cortos, pero si las condiciones son muy severas los dominios cristalinos serán hidrolizados completamente (Beck et al., 2005, p. 1049; Habibi et al., 2010, p. 3485).

**Tabla 1.1** Dimensiones de NCC de varias fuentes

Fuente	Longitud (nm)	Espesor (nm)
Bacterias	100-1 000	10-50
Algas ( <i>Valonia</i> )	>1 000	10-20
Algodón	70-300	5-15
Madera	100-300	3-5
Ramio	50-250	3-10
Sisal	100-500	3-6

(Beck et al., 2005, p. 1049; Habibi et al., 2010, p. 3485)

La relación de aspecto, definida como la relación de longitud/diámetro ( $l/d$ ), abarca un amplio rango, debido a que las dimensiones de los cristales de celulosa presentan dimensiones variadas. El rango de ( $l/d$ ) para el algodón por ejemplo puede variar de 10 hasta 30, mientras que para las algas tipo *Valonia* puede ser hasta 70 (Habibi et al., 2010, p. 3485).

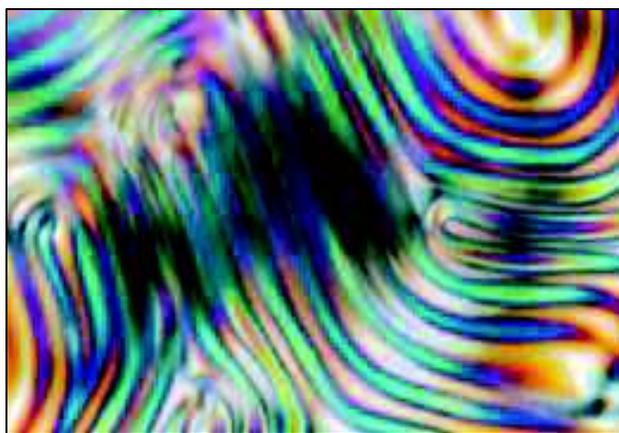
#### 1.3.4 PROPIEDADES DE LA NANOCELULOSA

La nanocelulosa es un material innovador, sustentable, biodegradable, y altamente cristalino que posee características especiales como: altas propiedades mecánicas, baja densidad, gran capacidad dieléctrica, poseen una superficie relativamente reactiva, entre otras; a la vez, ofrece varias ventajas como partículas de refuerzo en compuestos de matrices poliméricas (Bolio et al., 2011, p. 292; Castro y Delgado, 2016, pp. 59,60; Visakh y Sabu, 2010, p.122).

Los nanocristales de celulosa han sido calificados como un material seguro, tanto en su manejo como para consumo (Börjesson y Westman, 2015, p. 163). Su densidad promedio es  $1,6 \text{ g/cm}^3$ , por lo que corresponde a un material ligero (Castro y Delgado, 2016, p. 60).

El valor promedio del módulo de Young de los cristales de celulosa es 130 GPa, que es más alto que el de las fibras de vidrio (70 GPa), y similar al Kevlar ® (124-130 GPa). Su resistencia a la tracción es aproximadamente 7,5 GPa, que es mayor al del alambre de acero (4,1 GPa) y al Kevlar ® (3,5 GPa). La relación axial (l/d) que presentan es alta (10-70). Estas propiedades mecánicas y la relación l/d hacen que los NCC sean candidatos ideales para el procesamiento de polímeros compuestos reforzados (Bolio et al., 2011, p. 292; Börjesson y Westman, 2015, pp. 165,178; Dufresne, 2013, p. 223; Salas et al., 2014, p. 384).

Los nanocristales obtenidos por hidrólisis con  $H_2SO_4$  presentan iones sulfato en su superficie cristalina. La presencia de estos grupos induce la formación de una capa electrostática negativa que envuelve a los nanocristales, por lo que se promueve su dispersión en agua. A partir de ciertas concentraciones en agua, los nanocristales forman una fase nemática quiral debido a su forma rígida similar a una barra; esta auto organización se observa mediante microscopía de luz polarizada, en la que se observa patrones similares a huellas dactilares como se ilustra en la Figura 1.11 (Dufresne, 2013, p. 222; Castro y Delgado, 2016, p. 60; Saxena, 2013, p. 28; Hirai, Inuni, Horii y Tsuji, 2009, pp. 497,500).



**Figura 1.11** Micrografía de una dispersión acuosa de NCC, observados con luz polarizada, escala 200 mm  
(Castro y Delgado, 2016, p.59)

Las nanopartículas de celulosa presentan una fuerte tendencia a la auto asociación, debido a la presencia de los grupos hidróxilos en la superficie que interactúan entre

sí, estas interacciones causan agregación de los nanocristales de celulosa. Esta propiedad puede ser aprovechada para el refuerzo de nanocompuestos (Dufresne, 2013, p. 223; Salas et al., 2014, p. 384).

### **1.3.5 APLICACIONES DE LA NANOCELULOSA**

La nanocelulosa posee diversas propiedades únicas, que pueden derivar en diversas aplicaciones, siendo una de las más importantes su uso como partículas de refuerzo en matrices poliméricas, debido a su alta resistencia, densidad y biodegradabilidad. La incorporación de NCC aumenta la resistencia mecánica significativamente y mejora la transparencia óptica (Lu y Hsieh, 2010, p. 329). Se ha incorporado nanocristales en poliestireno, polietileno, polipropileno y en otros polímeros sintéticos hidrofóbicos (Salas et al., 2014, p. 385).

También se utiliza en biomedicina como relleno o refuerzo en biocompuestos, y prótesis. Debido a que los NCC poseen propiedades dieléctricas se usan para la elaboración de transformadores eléctricos, y capacitores. (Castro y Delgado, 2016, p. 59; Salas et al., 2014, p. 385).

En cuanto a las aplicaciones en la industria alimenticia, la nanocelulosa se usa para formar emulsiones y dispersiones utilizados como espesantes o estabilizantes, además en envolturas de alimentos con propiedades antimicrobianas. En la industria papelera se usa en el papel y cartón para mejorar la fuerza entre los enlaces, volviendo a estos materiales más resistentes (Börjesson y Westman, 2015, p. 163). Los NCC se usan para la fabricación de dispositivos de anti falsificación, materiales iridiscentes, y tintas para imprimir, debido a la auto organización que posee (Castro y Delgado, 2016, p. 59). Otras aplicaciones que posee la nanocelulosa son: elaboración de películas de barrera de gases, aerogeles, hidrogeles, espumas poliméricas, entre otros (Salas et al., 2014, p. 384; Castro y Delgado, 2016, pp. 59,60).

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 OBJETIVOS**

#### **2.1.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener nanocelulosa mediante hidrólisis ácida a partir de celulosa de puntas de abacá.

#### **2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar el método de lavado y las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis en el proceso de obtención de nanocristales de celulosa.
- Evaluar el porcentaje de cristalinidad, tamaño del cristal promedio, estabilidad térmica y la incorporación de iones sulfato en la superficie de la nanocelulosa obtenida a las mejores condiciones determinadas.

## **2.2 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS**

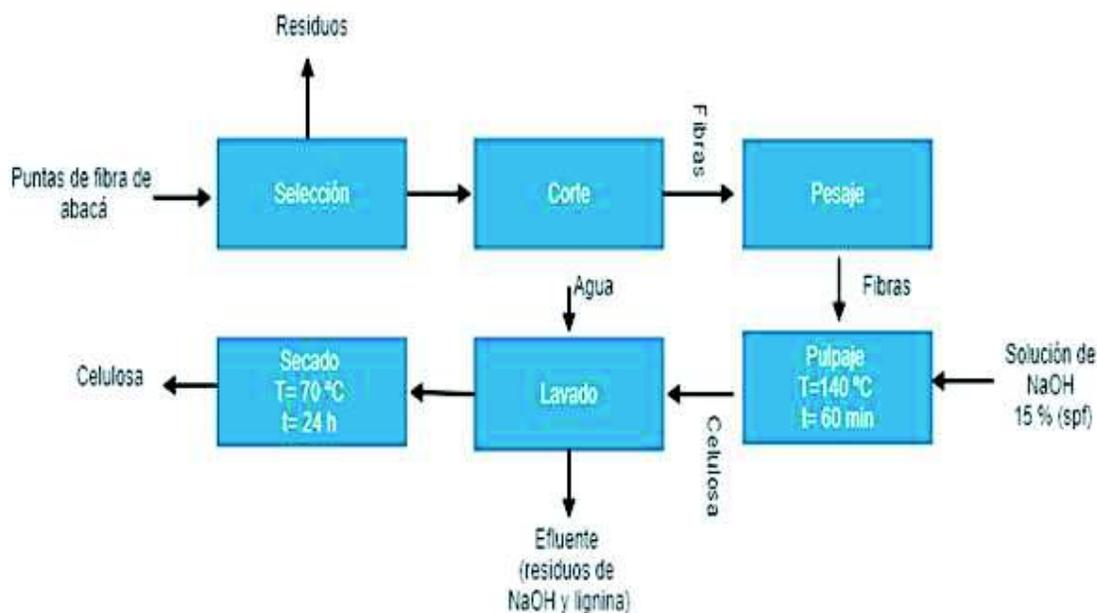
### **2.2.1 ESQUEMA DE LA FASE EXPERIMENTAL**

En las Figuras 2.1 y 2.2 se muestran los diagramas de bloques del proceso de obtención de celulosa y nanocelulosa, respectivamente.

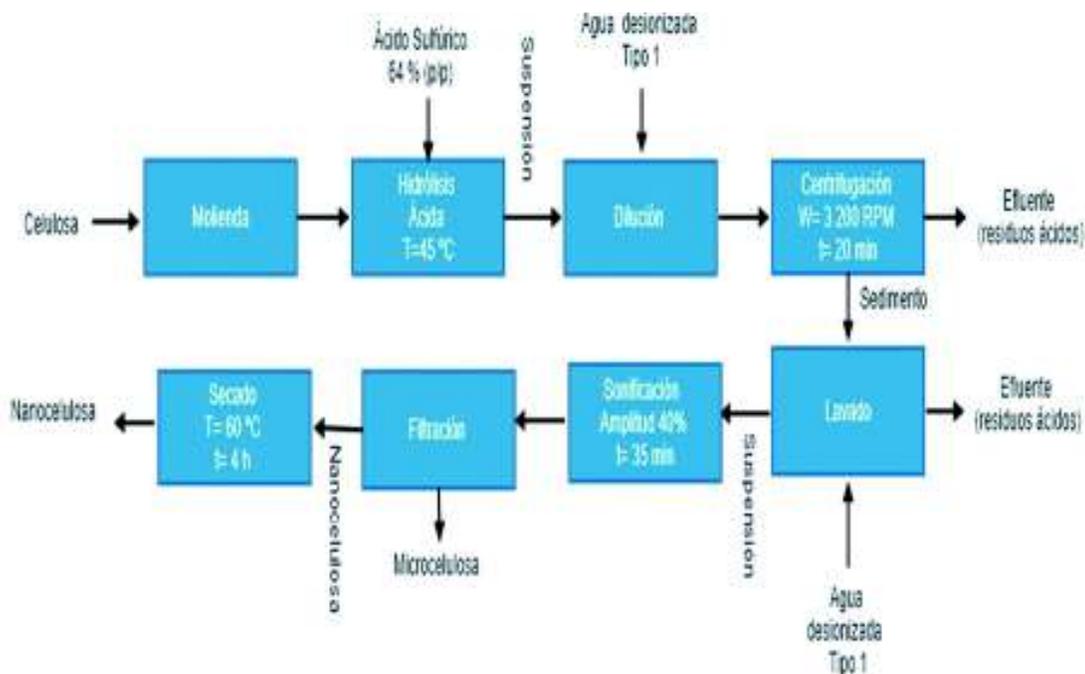
### **2.2.2 MATERIALES Y REACTIVOS**

La materia prima que se empleó fue una mezcla de puntas de fibras de abacá de diversas calidades como se muestra en la Figura 2.3. Éstas se obtuvieron de los moños residuales de fibras de abacá usadas por Alfaro (2008), en el trabajo de

“Elaboración de cartón a partir de puntas de fibra de abacá para la industria del pañal”, cuyo origen fue el sector de Buena Fe de la provincia de Santo Domingo.



**Figura 2.1** Diagrama de bloques del proceso de obtención de celulosa a partir de puntas de abacá secas



**Figura 2.2** Diagrama de bloques del proceso de obtención de nanocelulosa a partir de celulosa de puntas de abacá.



**Figura 2.3** Puntas de fibra de abacá

La determinación de la humedad de las puntas de abacá se realizó bajo la norma ASTM D4442-07 “*Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measure of Wood and Wood Base Materials*”; el análisis se realizó en paralelo para una muestra de 2 g (ASTM, 2007), como se muestra en el Anexo I.

La obtención de nanocelulosa se realizó en varias etapas, los reactivos empleados en cada una se detallan en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Reactivos empleados

<b>Reactivo</b>	<b>Pureza</b>	<b>Casa comercial</b>	<b>Etapa</b>
Hidróxido de sodio	97 %	Panreac	Obtención celulosa
Sulfito de sodio	Grado analítico 97- 100 %	J.T. Baker	Caracterización celulosa
Metabisulfito de sodio	Grado analítico 97 %	H.V.O.	Caracterización celulosa
Benceno	Grado reactivo 98 %	Merck	Caracterización celulosa
Etanol	95,1 %	Baker Analyzed	Caracterización celulosa
Hipoclorito de sodio	10 % (p/p)	Quimedical	Caracterización celulosa
Ácido sulfúrico	Grado reactivo 96-98 %	Emsure	Obtención nanocelulosa

### 2.2.3 EQUIPOS

Los equipos utilizados a lo largo de la experimentación se detallan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Equipos empleados en la investigación

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Ensayo</b>
Digestor giratorio	SKF	-	Obtención de celulosa
Molino de cuchillas	ThomasWILEY	4	Obtención nanocelulosa
Estufa	SDL	-	Obtención de celulosa y nanocelulosa
Centrifuga	Clay Adams	0151	Obtención nanocelulosa
Ultrasonido	Branson	1510	Obtención nanocelulosa
Difracción de rayos X	Bruker	D8 ADVANCE	Caracterización de celulosa y nanocelulosa
Microscopio óptico	Olympus	CX31	Caracterización celulosa
Espectrómetro de infrarrojo	Perkin-Elmer	Spectrum One	Caracterización de celulosa y nanocelulosa
Balanza termogravimétrica	TAinstruments	TGAQ500	Caracterización de celulosa y nanocelulosa
Microscopio electrónico de barrido	Aspex	pSem Express	Caracterización nanocelulosa
Microscopio de fuerza atómica	Nanosurf	NaioAFM	Caracterización nanocelulosa

## **2.3 DETERMINACIÓN DEL MÉTODO DE LAVADO Y LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE RELACIÓN ÁCIDO/CELULOSA Y TIEMPO DE HIDRÓLISIS EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA**

### **2.3.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA**

Previo al proceso de obtención de nanocelulosa, se requirió disponer de celulosa con la mayor pureza posible. Con este fin, se usó el método desarrollado por Alfaro (2008), para la obtención de celulosa a partir de puntas de abacá. Dicho procedimiento consistió en realizar una selección y corte de la materia prima con el fin de lograr un tamaño homogéneo (5 cm) que evite el aglutinamiento de las fibras y facilite la obtención de celulosa (Alfaro, 2008, p. 29).

A continuación, se realizó el pulpaje de las fibras mediante su digestión con NaOH a una concentración de 15 % (spf), con una relación licor de 1:5. El proceso denominado a la sosa, se realizó sobre 200 g de fibra seca, en un digestor giratorio a una temperatura de 140 °C por una hora. La pulpa cruda obtenida se lavó con abundante agua para eliminar los residuos de lignina e NaOH. Posteriormente se realizó un secado de la pulpa a 70 °C por 24 horas, una vez seca la pulpa se pesó para determinar el rendimiento, como se muestra en el Anexo II (Alfaro, 2008, pp. 29-30).

La celulosa obtenida se caracterizó mediante las siguientes técnicas (Visakh y Sabu, 2010, pp. 127-129; Jiang y Hsieh, 2013, pp. 33,34):

a. Microscopía óptica

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

b. Caracterización química de la celulosa

La caracterización química cuantitativa de la pulpa de celulosa 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*" (TAPPI, 1993) y para el contenido de lignina se usó la norma ASTM D1109-96, "*Standard Test Methods for Acid-Insoluble Lignin in Wood*" (ASTM, 2013). Estos ensayos se realizaron en paralelo y se ilustran en el Anexo III.

c. Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La caracterización química cualitativa de las muestras de celulosa se llevó a cabo empleando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para evaluar el grado de pureza alcanzado. Esto se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo, Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> con 16 barridos en un rango de 450 a 4 000 cm<sup>-1</sup>. Las pastillas se prepararon con 1 mg de muestra.

d. Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad de las muestras se determinó mediante difracción de rayos X empleando el método de polvos, en un equipo Bruker, modelo D8 ADVANCE, con monocromador de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). Para la determinación del porcentaje de cristalinidad (%*Crl*) se empleó la ecuación desarrollada por Segal, Creely, Martin y Conrad (1959) como se presenta en la Ecuación 2.1.

$$\%Crl = \left[ 1 - \frac{I_1}{I_2} \right] * 100 \quad [2.1]$$

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 ( $2\theta = 22,6^\circ$ ) (Segal et al., 1959, pp. 788-790).

Para la determinación del tamaño del cristal promedio ( $D$ ) se empleó la ecuación de Scherrer (1918) como se presenta en la Ecuación 2.2.

$$D = \frac{0,9*\lambda}{\beta_{1/2}*Cos\theta} \quad [2.2]$$

Donde:

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X (1,5418  $\text{\AA}$ )

$\beta_{1/2}$  es el diámetro total a la altura media del pico asignado al plano 200

$\theta$  es la posición del pico de difracción

0,9 es el factor de forma del cristal (Scherrer, 1918, pp. 98,99).

e. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de la celulosa fue determinada usando una balanza termogravimétrica TAINstruments, modelo TGAQ500. La muestra (7,86 mg) fue

calentada de temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> (50 mL/min).

### 2.3.2 OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA

En este trabajo se propuso usar hidrólisis ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para la obtención de nanocelulosa, debido a que se obtienen suspensiones coloidales altamente estables que facilitan la posterior purificación (Börjesson y Westman, 2015, p. 167). La obtención de nanocelulosa se desarrolló en forma general, como se muestra en la Figura 2.2.

El primer paso consistió en pulverizar la celulosa en un molino de cuchillas, con una malla de 1 mm (Beck et al., 2005, p. 1049). Posteriormente, se realizó la hidrólisis ácida con agitación constante. Al término de este proceso la suspensión obtenida se diluyó con una relación 1:10 de agua desionizada Tipo I (18,2 MΩ) a 4 °C, con el fin de detener la reacción, a continuación, se centrifugó a 3 200 RPM durante 20 minutos para formar un sedimento, el precipitado resultante fue lavado hasta alcanzar un pH neutro (Jiang y Hsieh, 2013, p. 33; loelovich, 2012, p. 3).

La suspensión coloidal obtenida se sonicó en baño de hielo para evitar un calentamiento excesivo durante 30 minutos a 40 % de amplitud, para aislar los nanocristales de celulosa (Beck et al., 2005 p. 1049; Jiang y Hsieh, 2013, p. 33). Entonces, 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 horas (Bolio et al., 2011, p. 293; Beck et al., 2005 p. 1049).

Debido a que no se han establecido condiciones de procesamiento para la obtención de nanocelulosa a partir de puntas de abacá, se definieron los parámetros de procesamiento para la hidrólisis y método de lavado en base a los estudios de: Bolio et al., 2011, loelovich, 2012, Beck et al., 2005, y Jiang y Hsieh, 2013. En la Tabla 2.3 se detallan las condiciones y fuente de celulosa utilizadas por cada investigador.

**Tabla 2.3** Condiciones de experimentación para la obtención de nanocelulosa partir de diferentes fuentes de celulosa

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

Con base en la información de la Tabla 2.3 se planteó un diseño factorial 4x3 que presenta como variables la relación ácido/celulosa y tiempo de reacción, como se indica en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4** Condiciones de experimentación: tiempo de hidrólisis y relación ácido/celulosa

<b>Tiempo de hidrólisis (min)</b>	<b>Relación ácido/celulosa (mL/g)</b>
15	10,0
	11,5
	13,0
30	10,0
	11,5
	13,0
45	10,0
	11,5
	13,0
60	10,0
	11,5
	13,0

La concentración del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la temperatura de reacción no se consideraron como variables debido a que como se mencionó en la Sección 1.3.3 se recomienda

utilizar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 64 % (p/p), para obtener un mayor número de nanopartículas con porcentajes de cristalinidad altos, y en cuanto a la temperatura de reacción se establece realizar la hidrólisis a 45 °C, que corresponde a la temperatura a la que se alcanza la mayor solubilidad de las zonas amorfas de la celulosa (Börjesson y Westman, 2015, p. 167; loelovich, 2012, pp. 1,4,5).

### **2.3.3 ESTABLECIMIENTO DEL MÉTODO DE LAVADO Y LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE RELACIÓN ÁCIDO/CELULOSA Y TIEMPO DE HIDRÓLISIS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA**

#### **2.3.3.1 Determinación del método de lavado**

Se utilizaron y evaluaron dos métodos de lavado en la obtención de nanocelulosa.

- Método 1, centrifugación: el lavado consistió en agregar agua desionizada Tipo I al sedimento obtenido en la etapa 4, a continuación, se centrifugó a 3 200 RPM durante 20 minutos y se eliminó la fase líquida, este proceso se repitió hasta alcanzar un pH neutro (Bolio et al., 2011, p. 293; loelovich, 2012, p. 3).
- Método 2, diálisis: para este método se utilizaron membranas de diálisis de celulosa regenerada con peso de 12 000 Da. El lavado consistió en colocar el sedimento obtenido en la etapa 4 en las membranas de diálisis, a continuación, se colocaron las membranas en agua desionizada Tipo I, posteriormente se midió el pH cada 8 horas, éste proceso se repitió cambiando el agua en cada medición hasta alcanzar un pH neutro constante (Beck et al., 2005, p. 1049; Jiang y Hsieh, 2013, p. 33).

El método de lavado que se seleccionó, fue el que permitió la mayor recuperación de cristales de celulosa de tamaño nanométrico. La recuperación de nanocelulosa se calculó por gravimetría sobre la base de celulosa original usada, y se reportó en porcentajes para cada tiempo de reacción y relación ácido/celulosa establecidos (Jiang y Hsieh, 2013, p. 33).

La caracterización microestructural del tamaño de las partículas y su morfología se determinó a través de las siguientes técnicas (Jiang y Hsieh, 2013, p. 34; Visakh y Sabu, 2010, p. 129):

a. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La caracterización dimensional de la microcelulosa se realizó en un microscopio electrónico de barrido, Aspex, modelo pSem Express, con una distancia de 5 mm y 15 kV. Para esto, se colocaron 16  $\mu$ L de la dispersión sobre obleas de silicio recubiertas de cinta de carbono y se sometió a un tratamiento térmico de 105 °C durante 15 minutos.

b. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

La caracterización dimensional de los nanocristales de celulosa se realizó en un microscopio de fuerza atómica, Nanosurf, modelo NaioAFM, empleando el modo Tapping.

Para la preparación de las muestras se utilizó drop-cast por lo que 16  $\mu$ L de la dispersión fueron colocados sobre una mica exfoliada. La muestra se sometió a un tratamiento térmico de 105 °C durante 15 minutos

### **2.3.3.2 Determinación de las mejores condiciones de procesamiento**

Para la determinación de las mejores condiciones de relación ácido/celulosa y tiempo, se analizó el rendimiento y el tamaño de los cristales de celulosa obtenidos.

El rendimiento se determinó por gravimetría sobre la base de la nanocelulosa obtenida anteriormente, mientras el tamaño se evaluó según el criterio existente en bibliografía sobre las dimensiones máximas consideradas como nanométricas, es decir, hasta 50 nm de espesor y 1000 nm de longitud (Lin y Dufresne, 2014, p. 303; Dufresne, 2013, p. 222; Habibi et al., 2010, p. 3484)

## **2.4 EVALUACIÓN DEL PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD, TAMAÑO DEL CRISTAL PROMEDIO, ESTABILIDAD TÉRMICA Y LA INCORPORACIÓN DE IONES SULFATO EN LA SUPERFICIE DE LA NANOCELULOSA OBTENIDA A LAS MEJORES CONDICIONES DETERMINADAS**

El origen de la celulosa y las condiciones de procesamiento utilizadas en la hidrólisis influyen en las dimensiones y cristalinidad de los cristales de celulosa, por lo cual la nanocelulosa obtenida a las mejores condiciones, fue analizada a través de las técnicas propuestas por Jiang y Hsieh (2013) y Visakh y Sabu (2010).

Para verificar la incorporación de iones sulfato en la superficie de la nanocelulosa y que ésta no se haya degradado, se utilizó espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), para la determinación del porcentaje de cristalinidad, y el tamaño del cristal promedio se empleó difracción de rayos X (DRX). La estabilidad térmica se evaluó con el fin de determinar si la incorporación de iones sulfato produce algún cambio en el material, esto se evaluó a través de un análisis termogravimétrico (TGA), siguiendo los procesos de la celulosa descritos anteriormente en la Sección 2.3.1 (Visakh y Sabu, 2010, pp. 127-129; Jiang y Hsieh, 2013, pp. 33,34).

Los resultados se compararon con los de la celulosa obtenida en la Sección 2.3.1, con el fin de determinar los cambios en la cristalinidad, tamaño del cristal, estabilidad térmica y en la intensidad de los grupos funcionales y enlaces, después de los tratamientos químicos y mecánicos realizados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido promedio de celulosa que poseen las puntas de abacá es del 73,28 %, y el contenido promedio de lignina es del 9,39 %, éstos valores fueron tomados de la caracterización realizada por Alfaro (2008), mostrados en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Porcentajes de celulosa y lignina de las fibras de abacá

Calidad fibra abacá	Contenido de lignina (%)	Contenido de celulosa (%)
2	8,92	74,51
3	10,39	72,82
4	9,72	73,02
5	10,31	72,99
<b>Promedio</b>	<b>9,39</b>	<b>73,28</b>

(Alfaro, 2008, p.23)

Debido a que se trabajó con la misma materia prima que la empleada por Alfaro (2008) se utilizó los valores del contenido de celulosa y lignina de este trabajo. La materia prima utilizada presentó una humedad promedio de 9,33 %.

Para conocer la composición química cualitativa de las puntas de abacá se realizó una espectroscopía FTIR, el espectro obtenido se muestra en la Figura 3.3 a, en la cual se compara con el espectro FTIR de la pulpa de celulosa obtenida en la Sección 2.3.1 con el fin de determinar los cambios después del tratamiento químico realizado.

El resultado del análisis FTIR (Figura 3.3 a), permitió identificar las bandas características reportadas en bibliografía de la fibra de abacá. La banda a  $3\,413\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos -O-H, y las bandas a  $2\,901\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H presentes en la celulosa. En  $1\,742\text{ cm}^{-1}$  se evidencia la vibración de estiramiento de los enlaces C=O presentes en la hemicelulosa y pectina. La banda localizada a  $1\,242\text{ cm}^{-1}$  se asigna a los estiramientos del enlace C-O de la lignina (Cai et al., 2015, p. 32).

### **3.1 DETERMINACIÓN DEL MÉTODO DE LAVADO Y LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE RELACIÓN ÁCIDO/CELULOSA Y TIEMPO DE HIDRÓLISIS EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA**

#### **3.1.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA CELULOSA**

##### **3.1.1.1 Obtención de la celulosa**

Para la obtención de celulosa se empleó el proceso a la sosa. De este proceso se obtuvo un rendimiento promedio del 72,63 %, éste valor fue cercano al porcentaje de celulosa que poseen las puntas de abacá (73,28 %) (Alfaro, 2008, p. 23), por lo que se obtuvo un alto grado de conversión de las fibras durante el pulpaje con NaOH.

La pulpa de celulosa obtenida presentó un color rosado, como se puede observar en la Figura 3.1.

El rendimiento obtenido (72,63 %) y la coloración rosada que presentó la pulpa de celulosa, fueron resultados similares a lo reportado en el estudio de Alfaro (2008) (70 %).



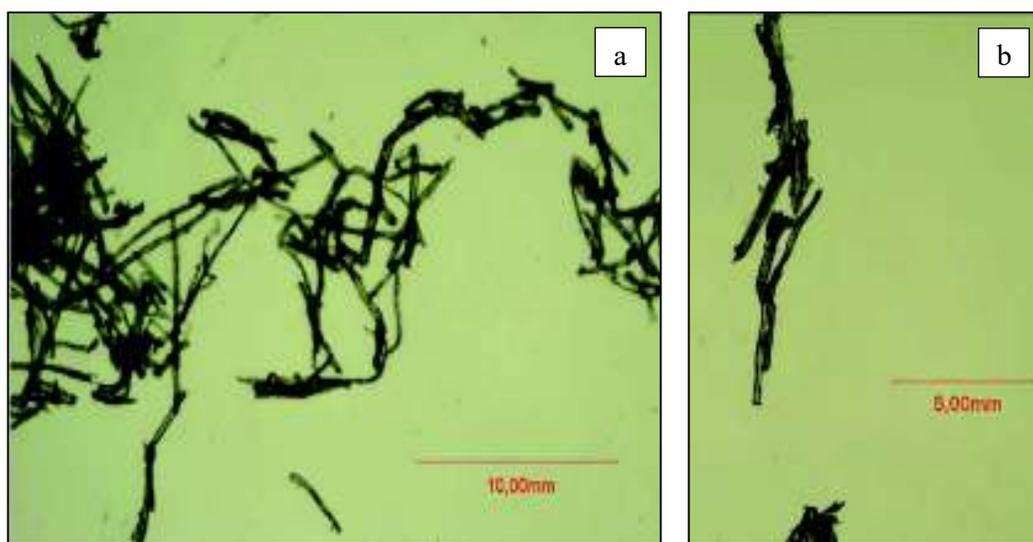
**Figura 3.1** Pulpa de celulosa de puntas de abacá obtenidas mediante digestión con NaOH

### 3.1.1.2 Caracterización de la pulpa de celulosa

#### a. Microscopía óptica

En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de las fibras de celulosa obtenidas. Éstas presentaron dimensiones promedio de 8,05 mm ( $s= 2,85$ ) de longitud y 9,51  $\mu\text{m}$  ( $s= 2,19$ ) de diámetro.

En el Anexo VI se presentan los cálculos para la determinación de los tamaños de las microfibrillas obtenidas con 15 minutos de hidrólisis.



**Figura 3.2** Micrografías de fibras de celulosa de puntas de abacá a) 4 X y b) 10 X

Las fibras obtenidas poseen una sección transversal ovalada, en cuanto a su sección longitudinal se observó que las fibras son largas y lisas, éste resultado es similar a lo reportado por Cai et al. (2015).

#### b. Caracterización química de la pulpa celulosa

La pulpa de celulosa obtenida después del tratamiento alcalino realizado contenía celulosa y lignina en los porcentajes mostrados en la Tabla 3.2. El contenido promedio de celulosa fue de 99,28 %; valor más alto que el original 73,28 %; lo que

indica que efectivamente se produjo una purificación de la celulosa, en diferencia de otros compuestos presentes en la celulosa original.

**Tabla 3.2** Análisis químico de la pulpa de celulosa de puntas de abacá

	Contenido de celulosa (%)	Contenido de lignina (%)
1	99,80	0,93
2	98,76	0,82
<b>Promedio</b>	99,28	0,87

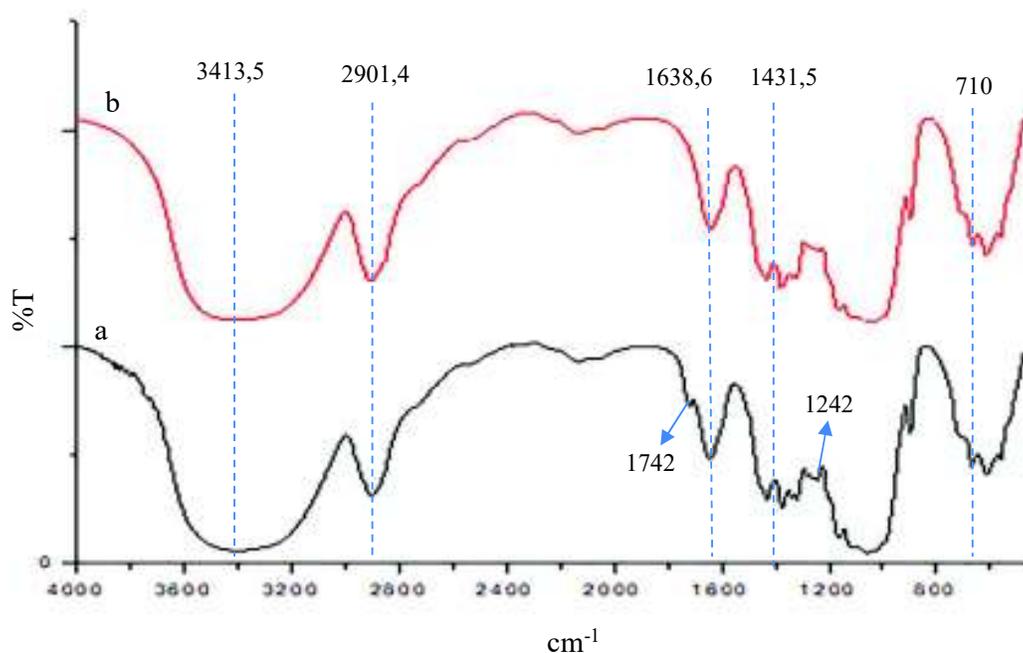
Los resultados obtenidos indican que se logró obtener celulosa casi pura; ya que el contenido de lignina en la pulpa de celulosa fue menor al 1 %, no se consideró necesario realizar un proceso de blanqueo posterior, el cual, entre otros propósitos, asegura que la mayor parte de la lignina se elimine de las fibras, además el blanqueo podría causar degradación de la celulosa (Wang et al., 2007, p. 99).

#### c. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La pulpa de celulosa se caracterizó por FTIR; el espectro obtenido se muestra en la Figura 3.3. Mediante este análisis fue posible verificar la eliminación de pectinas, hemicelulosa y lignina, debido a la desaparición de la banda a  $1\,742\text{ cm}^{-1}$ , que representa los enlaces C=O del grupo carboxílico de la hemicelulosa y pectina, y la banda a  $1\,242\text{ cm}^{-1}$ , que pertenece a los enlaces C-O de los grupos acetilos característicos de la lignina (Zajac, Hanuza, Wandas y Dyminska, 2015, p. 116).

Así de forma práctica, la Figura 3.3 b muestra el espectro infrarrojo de celulosa pura, cuyas características son las típicas de este biopolímero: la banda observada a  $3\,413,54\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos -O-H presentes en la celulosa, y la banda a  $2\,901,45\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H (Cai et al., 2015, p. 32; Lu y Hsieh, 2010, p. 333).

La intensidad de la banda a  $1\,431,50\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a las vibraciones de los grupos C-H-O-H y la banda a  $1\,638,66\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión del enlace -OH del agua adsorbida (Bolio et al., 2011, p. 295; Zajac et al., 2015, p. 116).



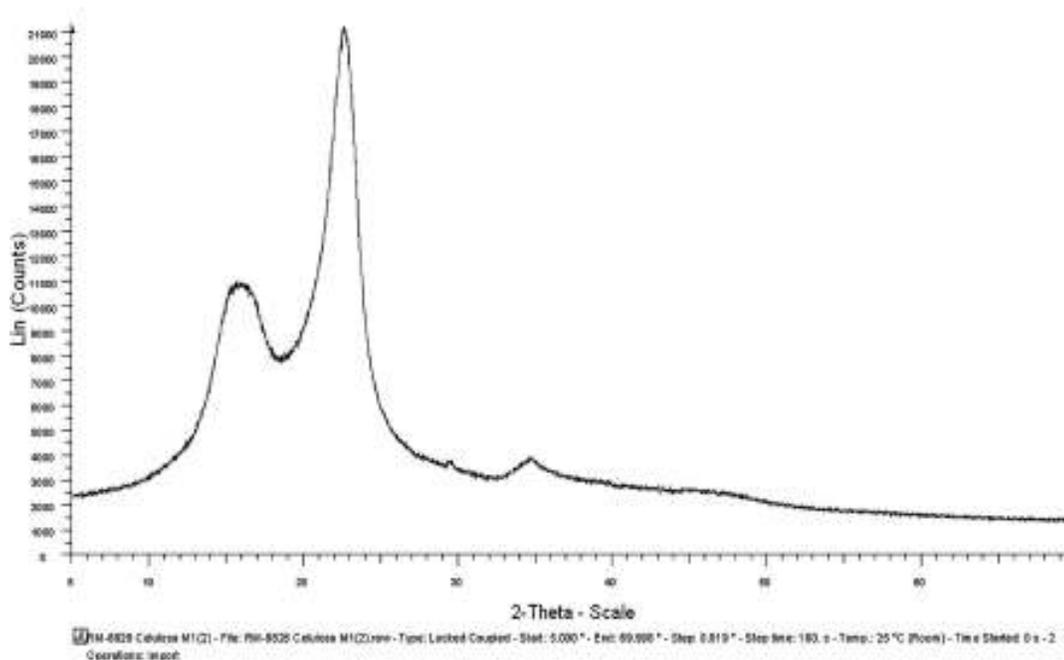
**Figura 3.3** Espectro FTIR de: a) puntas de abacá y b) pulpa de celulosa de puntas de abacá

Según Wada et al. (2003) la celulosa obtenida corresponde a celulosa tipo  $I_{\beta}$ , debido a que en el espectro FTIR se pudo identificar 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 respectivamente (p. 156)

#### d. Difracción de rayos X

Otro aspecto que apunta al tipo de celulosa  $I_{\beta}$  obtenida se muestra en el difractograma DRX realizado a la pulpa de celulosa (Figura 3.4) en el cual se visualizan los cuatro picos característicos de la celulosa  $I_{\beta}$  a  $2\theta^{\circ} = 14,7^{\circ}$ ;  $16,4^{\circ}$ ;  $22,6^{\circ}$  y  $34,5^{\circ}$  representados en los planos cristalográficos  $1\bar{1}0$ , 110, 200 y 004, respectivamente (Borysiak y Doczekalska, 2005, p. 88; Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Visakh y Sabu, 2010, p. 128).

El porcentaje de cristalinidad (% *CrI*) y el tamaño promedio de los cristales (*D*) de celulosa fueron calculados mediante la Ecuación 2.1 y 2.2 respectivamente, como se muestra en el Anexo V.



**Figura 3.4** Espectro DRX de la pulpa de celulosa de puntas de abacá

La celulosa obtenida a partir de puntas de abacá presentó un porcentaje de cristalinidad del 63,33 %. La cristalinidad de la celulosa obtenida se genera a partir de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos presentes en este compuesto (Habibi et al., 2010, p. 3481).

Sin embargo, el valor obtenido es menor a la cristalinidad reportada por Jiang y Hsieh (2013) (72 %) para celulosa extraída de paja de arroz; esto se ratifica al observar que el pico a 22,6° del plano 200 es más amplio y menos definido, lo que indica una menor cristalinidad (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Visakh y Sabu, 2010, p. 128).

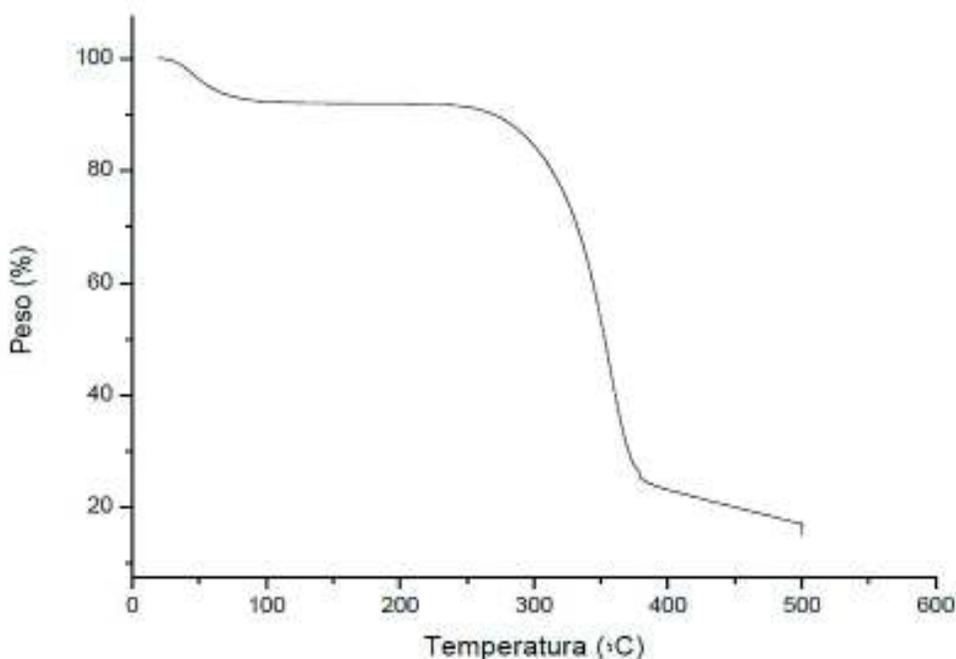
El tamaño promedio de los cristales de celulosa que aún no han sido aislados fue de 2,82 nm, similar a lo reportado por Jiang y Hsieh (2013) para celulosa extraída de paja de arroz con un tamaño de cristales de 3,21 nm.

Finalmente se puede concluir que, los resultados del DRX junto con los datos del FTIR confirmaron que la celulosa obtenida a partir de puntas de abacá corresponde

a celulosa I $\beta$  con una fase cristalina monoclínica (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Lu y Hsieh, 2010, p. 333).

e. Análisis termogravimétrico

La Figura 3.5 muestra el análisis termogravimétrico de la celulosa obtenida, donde se observó una pérdida de peso de 7,9 % a 100 °C, atribuible a la pérdida de agua absorbida (Bolio et al., 2013 p. 296).



**Figura 3.5** Termograma TGA de la pulpa de celulosa de puntas de abacá

La descomposición de la celulosa se dio entre 280 y 380 °C; se conoce que primero se descomponen los enlaces  $\beta$  1-4 glucosídicos para formar residuos de carbón, a continuación se produce una despolimerización, dando lugar a productos volátiles (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Lu y Hsieh, 2010, pp. 333, 334).

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 pirolisis de la celulosa 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 (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39)

### **3.1.2 OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA Y ESTABLECIMIENTO DEL MÉTODO DE LAVADO Y LAS CONDICIONES MÁS ADECUADAS DE RELACIÓN ÁCIDO/CELULOSA Y TIEMPO DE HIDRÓLISIS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA**

La pulpa de celulosa obtenida fue sometida a hidrólisis según el diseño factorial 4x3 propuesto en la Sección 2.3.2, donde se analizaron 4 tiempos de hidrólisis (15, 30, 45 y 60 minutos) y tres relaciones ácido/celulosa (10,0, 11,5 y 13,0 mL/g).

La purificación de la nanocelulosa después de la hidrólisis se realizó por dos métodos de lavado.

Para las condiciones de experimentación propuestas se obtuvo un sedimento ácido abundante de color café oscuro como se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Sedimento de celulosa formado en la etapa 4 del proceso de obtención de nanocelulosa

El sedimento obtenido corresponde a un gel coloidal característico en la obtención de nanocelulosa mediante hidrólisis con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Saxena, 2013, p. 24)

Para la purificación de la nanocelulosa se requirió un método de lavado adecuado que permita la neutralización eficiente del precipitado ácido obtenido, y así proceder a la posterior filtración y obtención de los nanocristales finales.

### 3.1.2.1 Tiempo de hidrólisis 15 minutos, relación ácido/celulosa 10,0, 11,5 y 13,0 mL/g

#### a. Método de lavado 1: centrifugación

Del lavado del sedimento ácido obtenido para todas las relaciones ácido/celulosa correspondientes a 15 minutos, una vez neutralizado hasta pH 7 se obtuvo un precipitado blanquecino, como se ilustra en la Figura 3.7.

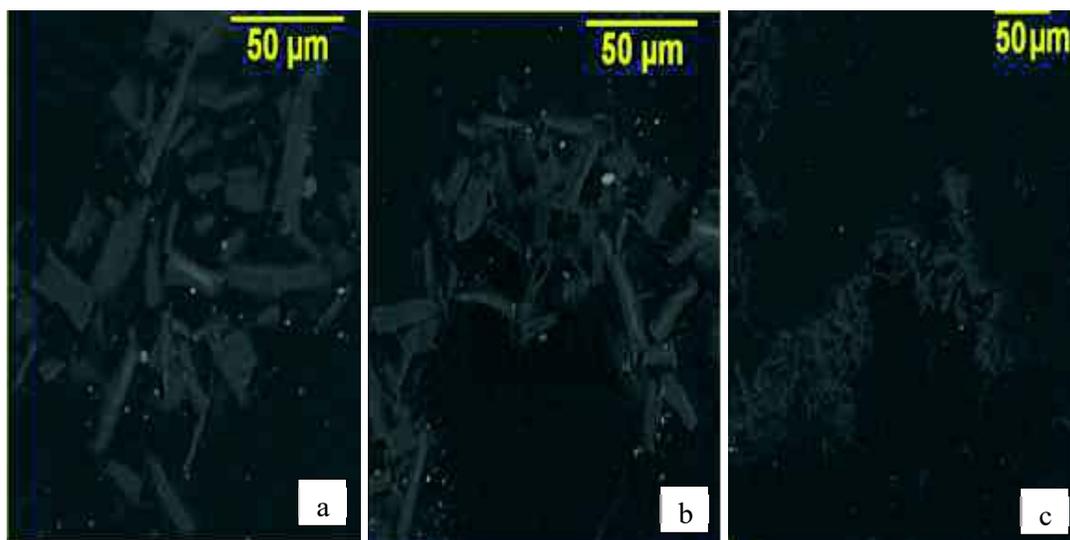
El lavado mediante centrifugación requirió de 15 centrifugadas con su respectiva sustitución de agua, con lo que el tiempo total de lavado fue de 6 horas.



**Figura 3.7** Precipitado de celulosa a pH neutro

El siguiente paso fue la filtración del precipitado neutro, sin embargo, en todos los casos toda la masa del sedimento quedó retenida en el filtro del crisol tipo Gooch,

cuyo tamaño de poro es de 4,0-5,5  $\mu\text{m}$ , por lo que se concluyó que a estas condiciones de tiempo y relación ácido/celulosa no se logró obtener nanocelulosa. Para verificar el tamaño de las fibras obtenidas, el sedimento fue analizado a través de MEB, cuyas micrografías se ilustran en la Figura 3.8.



**Figura 3.8** Imágenes MEB de microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de a) 10,0 mL/g b) 11,5 mL/g y c) 13,0 mL/g

Las microfibrillas obtenidas presentaron longitudes de 50  $\mu\text{m}$  y diámetros entre 4 y 6  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, tal como se observa en la Tabla 3.3. Los tamaños obtenidos, cuyos cálculos se presentan en el Anexo VI, confirmaron que no se obtuvo nanocelulosa a ninguna de las tres condiciones realizadas tras 15 minutos de hidrólisis.

**Tabla 3.3** Dimensiones de las microfibrillas obtenidas con 15 minutos de hidrólisis

<b>Microcelulosa</b>				
Relación ácido/celulosa (mL/g)	<b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desviación estándar</b>
10,0	50,85	26,60	5,97	2,13
11,5	50,02	22,21	5,31	1,51
13,0	50,84	25,66	4,20	1,92

número de repeticiones (n) =7

Según Dong et al. (1998) la reacción de hidrólisis es rápida en las primeras etapas, debido a que el ácido se difunde en las zonas amorfas hidrolizando los enlaces glucosídicos más accesibles, después la reacción en el extremo reductor de las fibras de celulosa como en la superficie de las regiones cristalinas es más lenta (pp. 24, 25).

Por lo tanto, el tamaño obtenido se debió a que la reacción no se realizó completamente, ya que, el tiempo de reacción de 15 minutos resultó ser muy corto, para la degradación total de las zonas amorfas de la celulosa, produciendo fibras de gran tamaño no dispersas como se observa en la Figura 3.8 (Börjesson y Westman, 2015, pp. 163, 165; Dong et al., 1998, pp. 24, 25).

b. Método de lavado 2: diálisis

No se realizó el método de lavado mediante diálisis, debido a que no se logró obtener nanocelulosa a estas condiciones, por lo que se descartan las condiciones propuestas de tiempo de hidrólisis de 15 minutos y relación ácido/celulosa de 10,0, 11,5 y 13,0 mL/g.

c. Rendimiento

Por los resultados obtenidos, el rendimiento de nanocelulosa se determinó en 0 %.

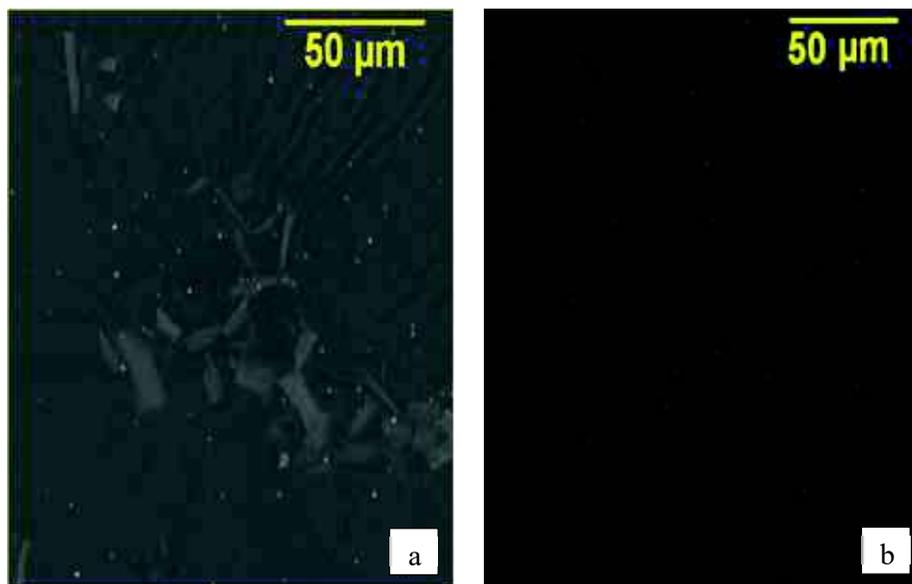
**3.1.2.2 Tiempo de hidrólisis 30 minutos, relación ácido/celulosa 10, 11,5 y 13 mL/g**

a. Método de lavado 1: centrifugación

Para un tiempo de hidrólisis de 30 minutos y relaciones ácido/celulosa de 10,0 y 11,5 mL/g, se obtuvo un precipitado blanquecino neutralizado con características similares al obtenido a 15 minutos de hidrólisis.

A estas condiciones tampoco se logró obtener nanocelulosa, debido a que el

precipitado obtenido quedó retenido en el filtro. Las microfibrillas obtenidas se caracterizaron igualmente mediante MEB, cuyas micrografías se ilustran en la Figura 3.9.



**Figura 3.9** Imágenes MEB de microfibrillas de celulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de a) 10,0 mL/g y b) 11,5 mL/g

Para un tiempo de hidrólisis de 30 minutos y relación ácido/celulosa de 10,0 y 11,5 mL/g también se obtuvo microfibrillas de celulosa cuyos tamaños se muestran en Tabla 3.4.

**Tabla 3.4** Dimensiones de las microfibrillas obtenidas con 30 minutos de hidrólisis

<b>Microcelulosa</b>	<b>Longitud (µm)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Diámetro (µm)</b>	<b>Desviación estándar</b>
<b>Relación ácido/celulosa (mL/g)</b>				
10,0	18,94	11,11	4,62	4,86
11,5	10,69	4,27	3,82	3,11

n=7

Las microfibrillas obtenidas presentaron un tamaño menor, y se encontraban menos dispersas que las obtenidas a 15 minutos, lo que indicó que a mayor tiempo de

hidrólisis se obtienen fibras más cortas como lo señala Börjesson y Westman, (2015), y Dufresne (2013).

El aumento de tiempo de reacción no fue suficiente para hidrolizar completamente las regiones amorfas de la celulosa para las relaciones ácido/celulosa de 10,0 y 11,5 mL/g, por lo tanto, a estas condiciones no se logró obtener nanocristales de celulosa.

Sin embargo, con el mismo tiempo de hidrólisis (30 minutos) y relación ácido/celulosa de 13 mL/g se obtuvieron resultados totalmente diferentes a los anteriormente mencionados.

En este caso, al someter el sedimento ácido a neutralización, se formó una suspensión coloidal ácida como se muestra en la Figura 3.10. Esta suspensión presentó estabilidad al ser centrifugada debido a que no formó un precipitado, lo cual impidió formar dos fases que sean separables.



**Figura 3.10** Suspensión coloidal ácida obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g

Según bibliografía la estabilidad de la suspensión impediría que el método de lavado sea posible de llevarse a cabo. Skoglund et al. (2013) indica que, si el potencial zeta es mayor a -20 mV, la suspensión es inestable, propensa a

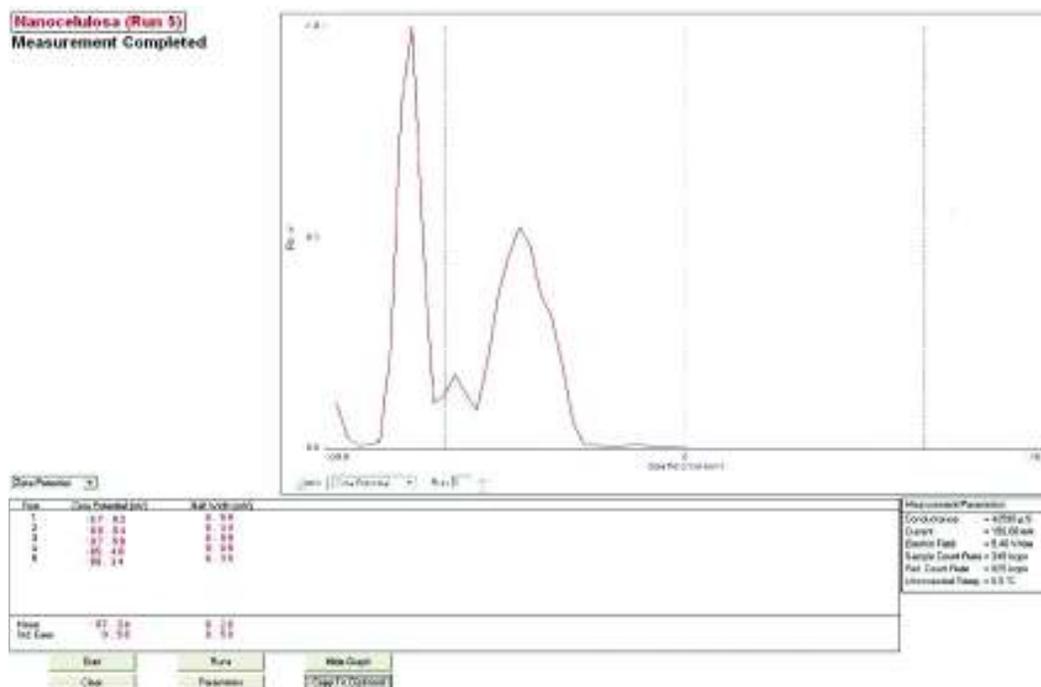
aglomerarse y capaz de sedimentar mediante centrifugación (p. 8885).

Para verificar que la suspensión obtenida a 30 minutos y relación ácido/celulosa de 13 mL/g, correspondía a una suspensión estable fue necesario determinar el valor del potencial zeta.

La determinación del potencial zeta se realizó en un equipo Brookhaven (90 Plus Particle Size Analyzer). Las condiciones de operación utilizadas se describen a continuación:

- Índice de refracción: 1,331
- Concentración: 1 mL/g
- Valor de pH: 1

En la Figura 3.11 se muestra el diagrama del potencial zeta, donde se observa que la suspensión presentó un potencial negativo con un valor de -87,34 mV ( $s=3,55$ ).



**Figura 3.11** Diagrama del potencial zeta de una suspensión ácida obtenida a 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g.

Por lo tanto, la suspensión resultó estable, no aglomerada e incapaz de sedimentar por centrifugación, por lo que, el método de lavado 1 es inapropiado para la purificación del sedimento obtenido a 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g.

Además, el valor negativo obtenido del potencial zeta indico la presencia de iones sulfato en la superficie de la nanocelulosa, este valor resultó ser alto comparado con el potencial de los nanocristales de celulosa obtenidos de otras fuentes (-66,7 mV a -57.3 mV) (Beck et al., 2005, p. 1052).

La diferencia entre estos valores se debe a que se utilizó un mayor volumen de ácido para la obtención de nanocristales (13 mL/g), por tanto, la suspensión obtenida presentó un mayor contenido de iones sulfato lo que produjo el aumento del valor del potencial zeta (Beck et al., 2005, p. 1052).

#### b. Método de lavado 2: diálisis

Para las relaciones ácido/celulosa de 10,0 y 11,5 mL/g no se realizó el método de lavado mediante diálisis, debido a que, como se mencionó anteriormente se obtuvo microcelulosa.

Al usar la relación de 13 mL/g, luego de la diálisis se obtuvo una suspensión coloidal blanquecina neutralizada, como se ilustra en la Figura 3.12.

Según Saxena (2013), la coloración de la suspensión de nanocelulosa obtenida luego del lavado depende de las condiciones de reacción empleadas, por lo que suspensiones de color blanco indican un alto rendimiento de nanocristales de celulosa (p. 27).

El método de lavado mediante diálisis requirió de varios días para que el sedimento se neutralice, el número de días se determinó después de 10 mediciones de pH realizadas cada 8 horas. En las primeras horas el valor del pH fue de 2,3 lo que indico que el intercambio de los iones a través de la membrana fue rápido. En las

posteriores horas el intercambio fue más lento por lo que se requirió de 5 días para que el sedimento llegue hasta un valor de pH 7.



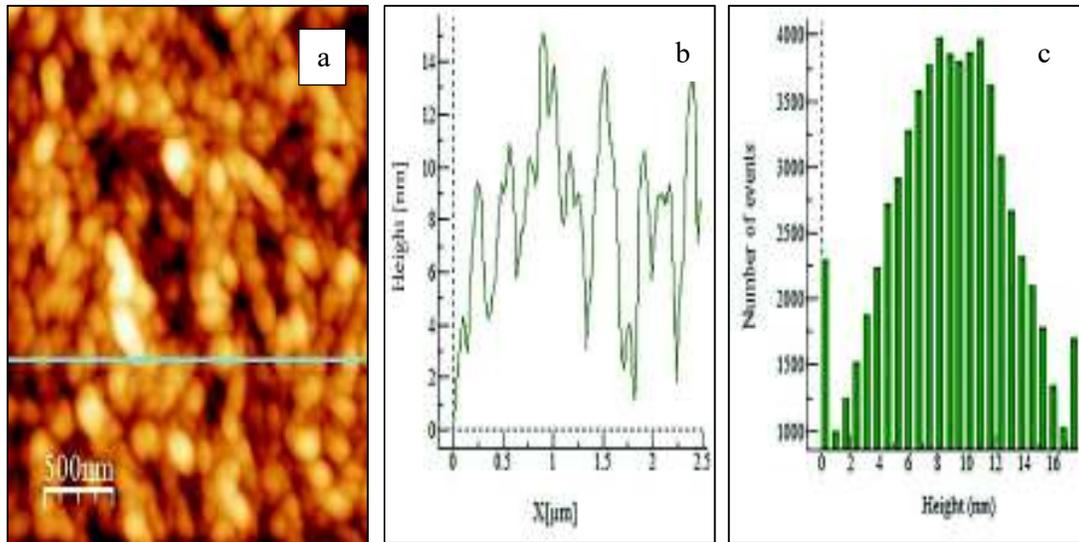
**Figura 3.12** Suspensión de NCC a pH neutro

Si bien el método de lavado por centrifugación requirió menos tiempo (6 horas) para la neutralización del sedimento ácido que el método mediante diálisis (5 días), se debe mencionar que con el primer método de lavado no fue posible la neutralización del sedimento obtenido con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g. Por tanto, el método de lavado 2 se consideró como el mejor método de lavado para neutralización del sedimento obtenido a estas condiciones.

La suspensión obtenida se analizó a través de MFA, cuyas micrografías se ilustran en la Figura 3.13. Los nanocristales de celulosa obtenidos presentaron una morfología heterogénea como se observa en la Figura 3.13 c. Las nanobarras obtenidas mostraron dimensiones de 8,49 nm de espesor y 625,90 nm de longitud.

Las imágenes MFA obtenidas confirmaron que a estas condiciones (30 minutos y relación ácido/celulosa de 13 mL/g) se logró obtener nanocelulosa. Dado que bajo esta condición de hidrólisis no fue posible aplicar el método de lavado 1, se

consideró al método 2 como el mejor método de lavado para la obtención de nanocelulosa.



**Figura 3.13** Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g: a) imagen de altura, b) perfil de altura a lo largo de la línea en a y c) distribución de dimensión lateral

### c. Rendimiento

Por lo resultados obtenidos para las relaciones de 10,0 y 11,5 mL/g durante 30 minutos de hidrólisis, el rendimiento de nanocelulosa se determinó en 0 %.

Para una relación ácido/celulosa de 13 mL/g, los nanocristales de celulosa obtenidos presentaron una morfología heterogénea de nanobarras como se ilustra en la Figura 3.13. Las nanobarras de NCC obtenidas exhibieron dimensiones de: 8,49 nm ( $s=5,05$ ) de espesor y 625,90 nm ( $s=42,20$ ) de longitud, cuyos cálculos se muestran en el Anexo VII.

El efecto de la relación ácido/celulosa en la obtención de NCC no ha sido completamente estudiado en la literatura; pero se conoce que con el aumento del volumen del ácido se tiende a hidrolizar las fibras de celulosa más rápido, y de este modo se producen barras de celulosa más cortas para un tiempo dado (Beck et al., 2005, p. 1052).

Esto se comprobó para las condiciones de 30 minutos y relación ácido/celulosa de 13 mL/g, ya que, con el aumento del volumen del ácido se logró aislar NCC con un rendimiento de 4,34 %. El cálculo del rendimiento se muestra en el Anexo VIII.

### **3.1.2.3 Tiempo de hidrólisis 45 minutos, relación ácido/celulosa 10,0, 11,5 y 13,0 mL/g**

#### **a. Método de lavado 1: centrifugación**

Para un tiempo de hidrólisis de 45 minutos y relación ácido/celulosa de 10 mL/g, se obtuvo una suspensión coloidal ácida con características similares a la obtenida a 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g.

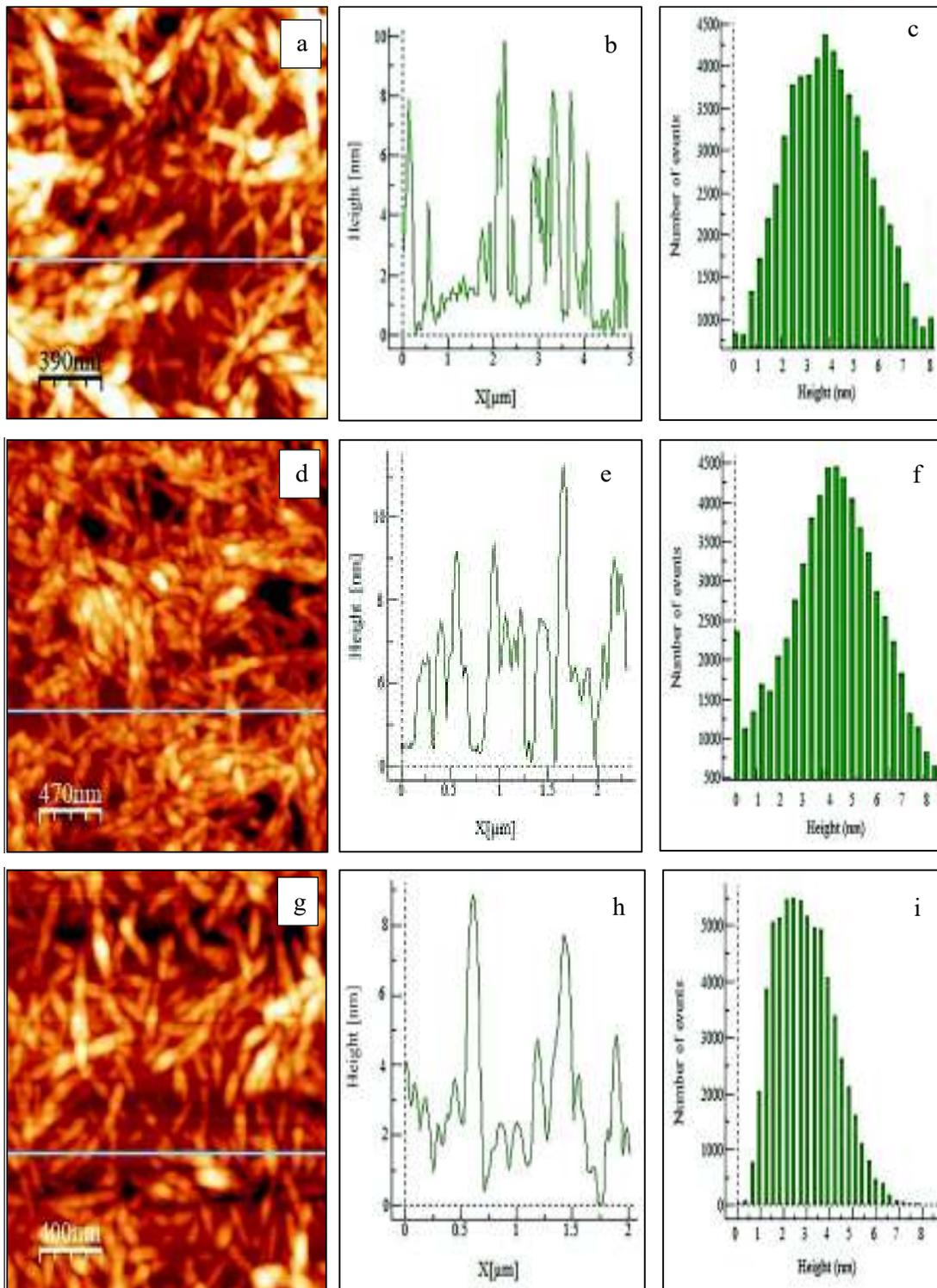
Debido a que la suspensión ácida obtenida a estas condiciones resultó ser estable no fue posible aplicar el método de lavado 1 para su neutralización, por lo que se consideró al método 2 como el mejor método de lavado para la obtención de nanocelulosa. Por lo tanto, no se realizará el método 1 para las siguientes condiciones de experimentación.

#### **b. Método de lavado 2: diálisis**

Para las condiciones propuestas, se obtuvo una suspensión coloidal blanquecina neutralizada con características similares a las obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g. La suspensión obtenida se analizó a través de MFA, las micrográficas se muestran en la Figura 3.14.

Para una relación de 10 mL/g se obtuvieron nanobarras de 4,69 nm de espesor y 300,90 nm de longitud, para una relación de 11,5 mL/g se obtuvieron nanobarras de 4,65 nm de espesor y 298,81 nm de longitud, mientras que para una relación de 13 mL/g se obtuvieron nanobarras de 3,49 nm de espesor y 179,59 nm de longitud.

En la Tabla 3.5 se muestran los tamaños y desviaciones estándar de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis.



**Figura 3.14** Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10,0 mL/g (a, b, c) 11,5 mL/g (d, e, f) 13,0 mL/g (g, h, i): a, d, g) imágenes de altura, b, e, h) perfiles de altura a lo largo de la línea en a, d, g y c, f, i) distribución de dimensión lateral

**Tabla 3.5** Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis

<b>Nanocristales</b>					
Relación ácido/celulosa (mL/g)	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Desviación estándar</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Desviación estándar</b>
10,0	7,94	300,90	13,04	4,69	1,24
11,5	6,34	298,81	6,71	4,65	0,80
13,0	3,06	279,59	7,43	3,49	0,93

n=7

### c. Rendimiento

A estas condiciones se obtuvieron nanobarras uniformes como se observa en la Figura 3.14 similares a las obtenidas mediante hidrólisis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de otras fuentes como: madera, paja de arroz y algodón (Beck et al., 2005 p. 1050; Jiang y Hsieh, 2013 p. 35; Lu y Hsieh, 2010, p. 332).

Los nanocristales de celulosa obtenidos presentaron rendimientos del 7,94 % (relación:10 mL/g), 6,34 % (relación:11,5 mL/g) y 3,06 % (relación:13 mL/g).

Los rendimientos decrecientes señalan que a mayor volumen de ácido las cadenas de celulosa se hidrolizan más rápido, produciendo nanocristales más cortos como se observa en la Tabla 3.5 (Beck et al., 2005, p. 1052). Además, con el incremento del volumen del ácido se observó una menor polidispersidad de los nanocristales, como se muestra en la Figura 3.14.

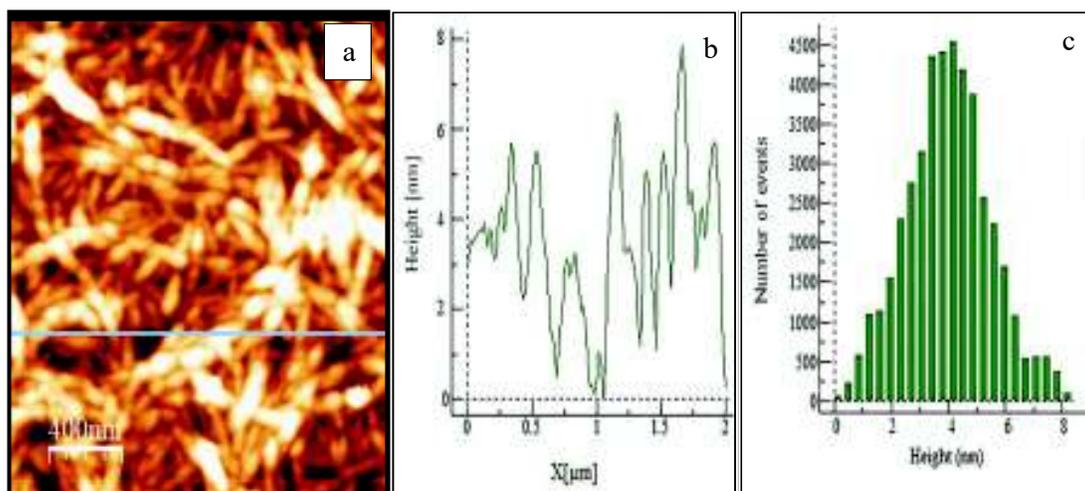
#### 3.1.2.4 Tiempo de hidrólisis 60 minutos, relación ácido/celulosa 10 mL/g

##### a. Método de lavado 2: diálisis

Para un tiempo de 60 minutos de hidrólisis, se obtuvo una suspensión coloidal blanquecina neutralizada con características similares a la obtenida a 30 minutos

de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g.

La suspensión obtenida se analizó mediante MFA, cuyas micrografías se muestran en la Figura 3.15. La suspensión de nanocristales de celulosa presentó una longitud de 277,19 nm ( $s=9,76$ ) y 3,20 nm ( $s=0,28$ ) de espesor. A estas condiciones se obtuvo una menor distribución de longitudes de las nanobarras con respecto a las obtenidas a 45 minutos con una relación ácido/celulosa 10 mL/g.



**Figura 3.15** Imágenes MFA de nanocelulosa obtenidas con 60 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 10 mL/g: a) imagen de altura, b) perfil de altura a lo largo de la línea en a y c) distribución de dimensión lateral

#### b. Rendimiento

Los nanocristales obtenidos presentan una menor distribución de tamaños, lo que se atribuye al mayor tiempo de hidrólisis para una relación ácido/celulosa de 10 mL/g. Alargar el tiempo de hidrólisis a 60 minutos 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 minutos y relación ácido/celulosa de 10 mL/g.

Debido a la elevada reducción del rendimiento en la obtención de los nanocristales, no se realizaron los ensayos para volúmenes de ácido mayores, ya que a mayor

volumen de ácido el rendimiento continuará disminuyendo.

En la Tabla 3.6 se muestran las dimensiones de los nanocristales de celulosa determinados mediante imágenes MFA (Figura 3.12, 3.13 y 3.14) y los rendimientos alcanzados en cada ensayo, para su comparación.

**Tabla 3.6** Resumen de las características de los nanocristales obtenidos bajo diferentes tiempos de hidrólisis y relaciones ácido/celulosa

Nanocristales		Rendimiento (%)	Longitud		Espesor (nm)	Relación de aspecto (l/d)
Tiempo de hidrólisis (min)	Relación ácido/celulosa (mL/g)		Promedio (nm)	Coficiente de variación (%)		
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

n=7

Al comparar los nanocristales obtenidos a 45 minutos con una relación ácido/celulosa de 10 y 13 mL/g, se pudo observar que la combinación de mayor volumen de ácido produjo una suspensión que posee nanocristales más cortos con distribución más estrecha, lo que se evidencia en una disminución del coeficiente de variación.

La Tabla 3.6 muestra que a mayor tiempo de reacción (60 minutos), los nanocristales de celulosa fueron más cortos y presentaron varillas menos dispersas, sin embargo, presentan un rendimiento de 4,23 %.

Los nanocristales de celulosa obtenidos a 45 minutos y una relación ácido/celulosa de 10 mL/g, presentaron espesores de 4,69 nm y 300,90 nm de longitud, y el rendimiento fue de 7,94 %. Las dimensiones y rendimiento alcanzados son similares a las reportadas por Jiang y Hsieh (2013) y Beck et al. (2005), mientras la

relación de aspecto (l/d) fue de 64,16; valor que se encuentra dentro del rango que corresponde de 10 hasta 90 para NCC obtenidos mediante hidrólisis ácida (Habibi et al., 2010, p. 3485).

Debido a que los resultados obtenidos a 45 minutos y a una relación ácido/celulosa de 10 mL/g, presentaron el mayor rendimiento y dimensiones menores al rango de selección propuesto (espesor hasta 50 nm y longitud hasta 1 000 nm), se consideró a las mismas como las mejores condiciones en el proceso de obtención de nanocristales de celulosa.

### **3.2 EVALUACIÓN DEL PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD, TAMAÑO DEL CRISTAL PROMEDIO, ESTABILIDAD TÉRMICA Y LA INCORPORACIÓN DE IONES SULFATO EN LA SUPERFICIE DE LA NANOCELULOSA OBTENIDA A LAS MEJORES CONDICIONES DETERMINADAS.**

Los resultados obtenidos en la Sección 3.1 permitieron determinar que las mejores condiciones de experimentación para la obtención de nanocristales de celulosa corresponden a las mostradas en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7** Condiciones de experimentación para la obtención de nanocelulosa a partir de celulosa de puntas de abacá

<b>Concentración H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% p/p)</b>	64
<b>Temperatura (°C)</b>	45
<b>Tiempo de hidrólisis (min)</b>	45
<b>Relación ácido/celulosa (mL/g)</b>	10
<b>Método de lavado</b>	Díálisis

En la Figura 3.16 se muestra los nanocristales de celulosa obtenidos a las mejores condiciones determinadas en la Tabla 3.7.



**Figura 3.16** Nanocelulosa obtenida mediante hidrólisis con  $H_2SO_4$

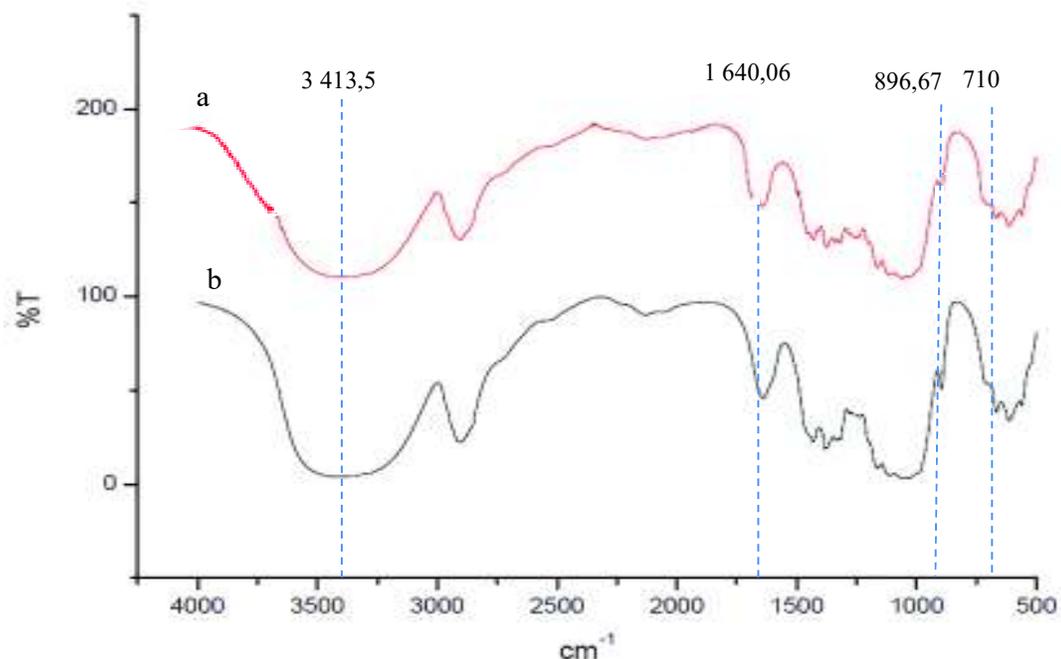
La nanocelulosa obtenida a las mejores condiciones y la celulosa original se caracterizaron mediante las siguientes técnicas, con el fin de comparar los cambios producidos después del tratamiento químico realizado:

a. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 3.17 se presentan los espectros FTIR de celulosa y nanocelulosa obtenida a partir de puntas de abacá. Los nanocristales de celulosa mostraron las mismas bandas que la pulpa de celulosa (Figura 3.17 a); las principales diferencias observadas en el espectro FTIR de los nanocristales fueron una banda más pronunciada a  $1\,640,06\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al agua adsorbida, y la banda 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 (Bolio et al., 2011, p. 295; Jiang y Hsieh, 2013, p. 38; Lu y Hsieh, 2010, p. 332).

Además, la pequeña banda observada a  $896,67\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.17 b), representa la deformación de los enlaces  $\beta$  1-4 glucosídicos en la celulosa debido a los tratamientos químicos y mecánicos realizados. Esta banda es característica en celulosa tratada químicamente con  $H_2SO_4$  (Jiang y Hsieh, 2013, p. 38; Wada et al., 2007, p. 100).

La hidrólisis ácida realizada a la celulosa mostró poca alteración química, esto se aprecia en el espectro FTIR (Figura 3.17).



**Figura 3.17** Espectro FTIR a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa

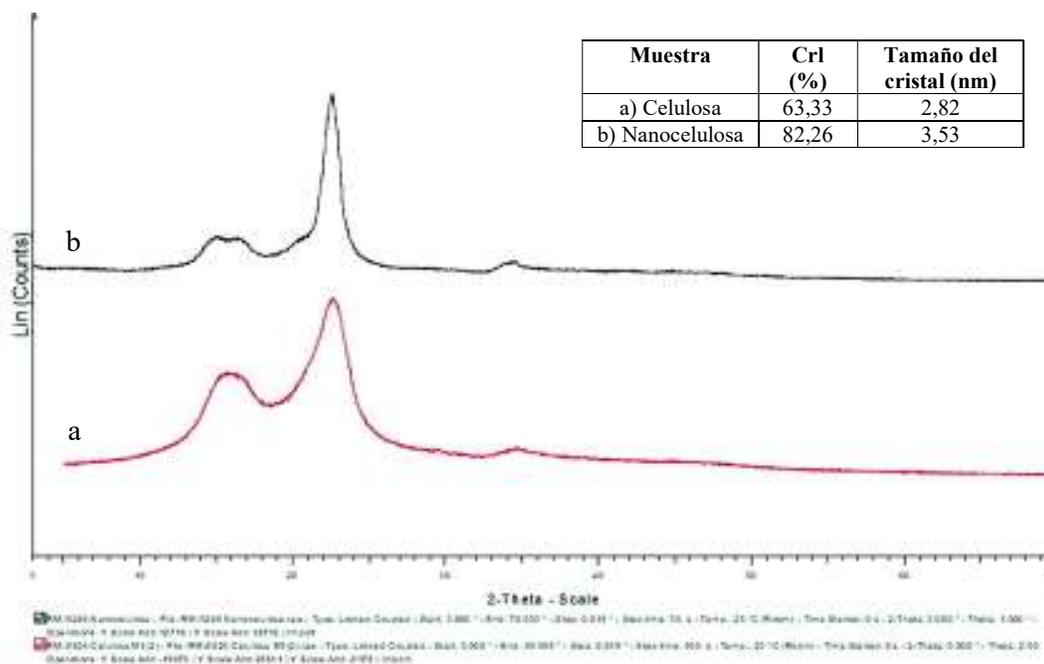
Los nanocristales obtenidos también corresponden a celulosa tipo  $I_{\beta}$ , ya que, en la Figura 3.17 b se identificaron bandas cercanas a 3 210  $\text{cm}^{-1}$  y 710  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y a las flexiones fuera del plano respectivamente (Lu y Hsieh, 2010, p. 335; Wada et al., 2003, p. 157).

#### b. Difracción de rayos X

Los difractogramas DRX de la celulosa (Figura 3.18 a) y nanocristales (Figura 3.18 b) mostraron los picos característicos de la celulosa  $I_{\beta}$  a  $2\theta^{\circ} = 14,7^{\circ}$ ;  $16,4^{\circ}$ ;  $22,6^{\circ}$  y  $34,5^{\circ}$  representados en los planos cristalográficos  $1\bar{1}0$ , 110, 200 y 004, respectivamente (Borysiak y Doczekalska, 2005, p. 88; Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Visakh y Sabu, 2010, p. 128).

El pico a  $2\theta^{\circ} = 22,6^{\circ}$  asignado al plano 200 de los nanocristales de celulosa se observó más intenso, lo que indicó una mayor perfección de la red cristalina, el pico

a  $2\theta^\circ = 14,7^\circ$  del plano  $1\bar{1}0$  también se volvió más nítido y se encontró más separado del pico a  $2\theta^\circ = 16,4^\circ$ , como se observa en la Figura 3.18 b (Lu y Hsieh, 2013, p. 39).



**Figura 3.18** Espectro DRX a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa. La tabla insertada muestra el porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio

El porcentaje de cristalinidad ( $\% CrI$ ) y el tamaño del cristal promedio ( $D$ ) de los nanocristales fueron calculados mediante la Ecuación 2.1 y 2.2, respectivamente, como se muestra en el Anexo IX.

El aumento en la perfección cristalina observada se vio reflejada en el incremento del porcentaje de cristalinidad a 82,26 %. La cristalinidad de los NCC se incrementó después de la hidrólisis ácida realizada debido a que las zonas desordenadas presentes en las fibrillas de la celulosa se disolvieron (Börjesson y Westman, 2015, p. 160; Habibi et al., 2010, p. 3481).

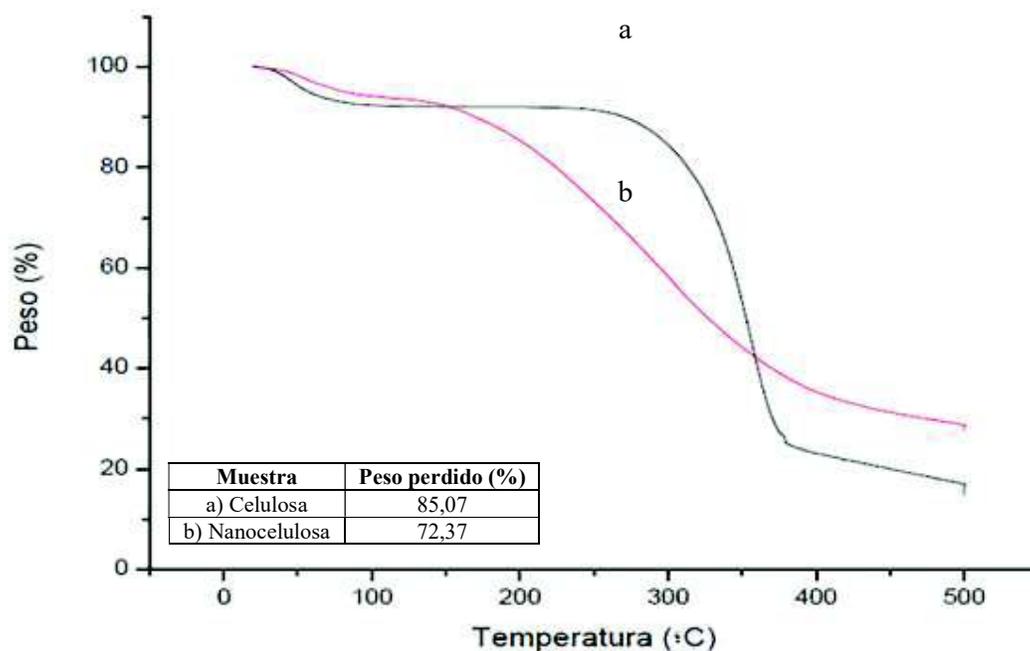
El tamaño promedio de los cristales ( $D$ ) también aumentó a 3,53 nm. El tamaño

puede aumentar debido a las condiciones empleadas en la hidrólisis y a los tratamientos posteriores realizados en la obtención de nanocelulosa (Bolio et al., 2013, p. 295).

El porcentaje de cristalinidad y el tamaño del cristal obtenido para los NCC es similar a lo reportado por Bolio et al. (2011) y Jiang y Hsieh (2013). Finalmente, se puede concluir que, los resultados del DRX y los datos el FTIR confirmaron que los nanocristales obtenidos corresponden a celulosa tipo  $I\beta$  que posee una fase cristalina monoclinica (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Lu y Hsieh, 2010, p. 333).

### c. Análisis termogravimétrico

La Figura 3.19 muestra el análisis termogravimétrico de la celulosa y nanocelulosa, donde se observó que la celulosa se descompone en un rango de temperatura desde 280 hasta 380 °C (Figura 3.19 a), mientras que los nanocristales de celulosa se descomponen a temperaturas más bajas de 183 a 330 °C (Figura 3.19 b).



**Figura 3.19** Termograma TGA a) pulpa de celulosa de puntas de abacá y b) nanocristales de celulosa. La tabla insertada muestra el porcentaje de peso perdido

La menor temperatura de degradación que presentan los nanocristales se puede atribuir al aumento del área superficial expuesta al calor (Lu y Hsieh, 2010, p. 334).

La diferencia del comportamiento térmico de los NCC con la de la celulosa original se pudo atribuir también 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 (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39; Lu y Hsieh, 2010, p.334).

Además, según Roman y Winter (2004) la energía de activación de la degradación de los NCC disminuye considerablemente por la incorporación de iones sulfato en la superficie de los nanocristales, por lo tanto, la termoestabilidad de la nanocelulosa se ve comprometida (p. 1675).

A pesar de que la estabilidad térmica de los nanocristales disminuyó, se obtuvo residuos de carbón más altos (27,63 %). El aumento de los residuos de carbón puede deberse a que la temperatura de degradación es menor, por lo que se favorece las reacciones de deshidratación, dado que el oxígeno no puede eliminarse completamente en el nitrógeno circulante durante el TGA (Jiang y Hsieh, 2013, p. 39).

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- La pulpa de celulosa obtenida por digestión con hidróxido de sodio a 140 °C por 60 minutos 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 %.
- El método de lavado más adecuado para la purificación y obtención de los nanocristales de celulosa fue el lavado mediante diálisis, debido a que el método de centrifugación no permitió la neutralización requerida de NCC para tiempos de hidrólisis mayores a 30 minutos.
- Tiempos de hidrólisis mayores a 45 minutos provocan una disminución progresiva del rendimiento.
- Las condiciones más adecuadas de relación ácido/celulosa y tiempo de hidrólisis para la obtención de NCC fueron 10 mL/g y 45 minutos; las cuales generaron nanocristales de dimensiones uniformes de: 4,69 nm de espesor y 300,90 nm de largo, con un rendimiento del 7,94 %.
- Los nanocristales de celulosa obtenidos a las mejores condiciones (45 min, 10 mL/g) corresponden a celulosa tipo I<sub>β</sub> con una fase cristalina monoclinica, presentaron un porcentaje de cristalinidad de 82,26 %, y un tamaño de cristal de 3,53 nm.
- Tal como afirma la teoría, los nanocristales de celulosa obtenidos a las mejores condiciones (45 min, 10 mL/g) presentaron iones sulfato en su superficie, debido a que en el espectro FTIR se observó una banda a 896,67 cm<sup>-1</sup>.

## 4.2. RECOMENDACIONES

- Establecer el contenido de azufre presente en los nanocristales de celulosa mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS), con el fin de determinar si el aumento de la relación ácido/celulosa incrementa el porcentaje de iones sulfato.
- Determinar el potencial zeta de las suspensiones de nanocristales de celulosa, para analizar si los valores incrementan con el aumento del tiempo de reacción y relación ácido/celulosa.
- Estudiar la auto organización de los nanocristales de celulosa en agua mediante microscopia de luz polarizada, para comprobar la formación de la fase nemática quiral de los nanocristales.
- Estudiar la capacidad de producción de nanocelulosa a partir de diferentes fuentes de celulosa y sus posibles aplicaciones en varias áreas de la industria.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abacá Philippines. (2007). Recuperado de: <http://www.abacaphilippines.com/abaca.php?go=about&show=uses> (Octubre, 2017).
2. Alann, A. (2006). Fibers for Strengthening of Timbre Structures. Recuperado de: <http://tu.diva-portal.org/smash/get/diva2:995670/FULLTEXT01.pdf> (Octubre, 2017)
3. Alfaro, M. (2008). *Elaboración de Cartón a Partir de Puntas de Fibra de Abacá para la Industria del Pañal* (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Agroindustrial). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
4. ASTM D4442-07. (2007). Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measure of Wood and Wood Base Materials. Recuperado de [www.astm.org](http://www.astm.org) (Noviembre, 2017)
5. ASTM D1109-96. (2013). Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. Recuperado de [www.astm.org](http://www.astm.org) (Noviembre, 2017)
6. Banco Central del Ecuador (BCE). (2017). Recuperado de: <http://sintesis.bce.ec:8080/BOE/BI/logon/start.do?ivsLogonToken=bceqsappbo01:6400@1660610JwCRluQ4uTCebwUiL54evPv1660606JzHOQh0KsxDXcJvMaWtlbnT> (Octubre, 2017)
7. Beck, S., Roman, M., y Gray, D. (2005). Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2), 1048-1054. <https://doi.org/10.1021/bm049300p>
8. Bolio, G., Valadez, A., Veleza, L., y Andreeva A. (2011). Whiskers de

Celulosa a partir de Residuos Agroindustriales de Banano: Obtención y Caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 10(2), 290-299.

9. Bonilla, O. (2000). Procesamiento de la Fibra de Abacá para la Elaboración de Tejidos y no Tejidos, *Primer Encuentro Nacional de productores y artesanos de fibras naturales*: PUCE-I 2000, Ibarra, Ecuador. Recuperado de: [http://biblioteca.espe.edu.ec/upload/Memorias\\_Tecnicas.pdf](http://biblioteca.espe.edu.ec/upload/Memorias_Tecnicas.pdf) (Julio, 2017)
10. Börjesson, M., y Westman, G. (2015). Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification and Properties. *INTECH*, 1, 160-191. <https://dx.doi.org/10.5772/61899>
11. Borysiak, S., Doczekalska, B. (2005). X-ray diffraction Study of Pine Wood treated with NaOH. *Fibers & Textiles in eastern Europe*, 13(5), 87-89.
12. Cai, M., Takahi, H., Nakagaito, A., Katoh, M., Ueki, T., Waterhouse, G., y Li. Y., (2015). Influence of Alkali Treatment on Internal Microstructure and Tensile Properties of Abaca Fibers. *ELSEIVER*, 65, 27-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.048>
13. Castro, C., y Delgado, F. (2016). La nanocelulosa: Propiedades y Aplicaciones. Recuperado de: [www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf](http://www.ineel.mx/boletin022016/divulga.pdf) (Julio, 2017)
14. Carchi, D. (2014). Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas Provenientes del Cultivo de Banano para Obtener Nanocelulosa. (Tesis previa a la obtención del título de Ingeniero Químico). Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.
15. Chamba. L., Mora. J., Terán. D., Guaipacha. J. y de Lourdes., B. (2017).

Análisis del Mercado Internacional de la Fibra de Abacá, su Oferta Exportable hacia Reino Unido y su Aporte en el Cambio de la Matriz Productiva, Segundo Congreso Internacional en Administración de Negocios Internacionales, Bucaramanga, Colombia. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/profile/Congreso\\_Ciani/publication/320618535\\_Analisis\\_mercado\\_internacional\\_pdf](https://www.researchgate.net/profile/Congreso_Ciani/publication/320618535_Analisis_mercado_internacional_pdf) (Diciembre, 2017)

16. Chang, A. y Montero, G. (2015). *Análisis del Comportamiento del Sector Exportador del Abacá en el Ecuador, Periodo 2000-2013*. (Tesis previa a la obtención del título de Economista). Universidad Católica de Santiago de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador
17. Chávez-Sifontes, M. y Domine, M. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Redalyc*. 4(4), 15-46
18. Cintil, J., Lovely, M. y Sabu, T. (2014). Review of Recent Research in Nanocellulose Preparation from Different Lignocellulosic Fibers. *Rev. Adv. Meter. Sci.* 37, 20-25.
19. Dong, X., Revol, J., y Gray, D. (1998). Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. *Cellulose*, 5, 19-32. <https://doi.org/10.1023/A1009260511939>.
20. Dufresne, A., (2013). Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial. *ELSEIVER*, 16(6), 220-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>
21. FAO (2010) Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura División Abacá. Recuperado de: <http://www.fao.org/economic/futurefibres/fibres/abaca0/es/> (Julio, 2017)

22. Habibi, Y., Lucia, L. y Rojas, O. (2010). Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
23. Hirai, A., Inuni, O., Horii, F., y Tsuji, M. (2009). Phase separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment. *Langmuir*, 25, 497-502. <https://doi.org/10.1021/la802947m>
24. INEC. (2012). Censo Nacional Agropecuario. Recuperado de: <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/censo-nacional-agropecuario/> (Octubre 2017)
25. Ioelovich, M. (2012). Study of Cellulose Interaction with Concentrated Solutions of Sulfuric Acid. *ISRN Scholarly Research Network*, 2012, 1-7. <https://doi.org/10.5402/2012/428974>
26. InstaNANO (2018). XRD Crystallite Size Calculator (Scherrer Equation). Recuperado de: <https://instanano.com/characterization/theoretical/xrd-size-calculation/> (Marzo, 2018)
27. Isogai, A., Usuada, M., Kato, T., Uryu, T., y Atalla, R., (1989). Solid-State CP/MAS C NMR Study of Cellulose Polymorphs. *Macromolecules*, 22, 3168-3172.
28. Jiang, F., y Hsieh, Y., (2013). Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and their Self-Assembled Structures. *ELSEIVER*, 95, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.022>
29. Lewin, M., (2007). *Handbook of Fiber Chemistry*. 3rd ed. Taylor & Francis Group: New York, Estados Unidos.
30. Lin, N., y Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in Biomedicine: Current Status

- and Future Prospect. *ELSEVIER*, 59, 302-325. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>
31. Lu, P., y Hsieh, Y. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network. *ELSEVIER*, 82, 329-336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.073>
32. Maldonado, A. (2000). Situación actual de la producción y comercialización de abacá en el Ecuador, *Primer Encuentro Nacional de productores y artesanos de fibras naturales*: PUCE-I 2000, Ibarra, Ecuador. Recuperado de: [http://biblioteca.espe.edu.ec/upload/Memorias\\_Tecnicas.pdf](http://biblioteca.espe.edu.ec/upload/Memorias_Tecnicas.pdf)(Julio, 2017)
33. PhilFIDA, (2016). Abaca Sustainability Manual. Recuperado de: <http://www.philfida.da.gov.ph/images/Publications/abacasustainabilitymanual/ASM.pdf> (Octubre, 2017)
34. PUCE boletín informativo de la Escuela de Ciencias Biológicas. (2016). Noticias del centro neotropical para investigación de la biomasa (CNIB). Recuperado de: <https://www.puce.edu.ec/documentos/ciencias-exactas/boletin-ciencias-biologicas/2016/Boletin-04.pdf> (Noviembre, 2017)
35. Roman, M., y Winter, W. (2004). Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5), 1671-1677. <https://doi.org/10.1021/bm034519+>
36. Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., y Rojas, O., (2014). Nanocellulose Properties and Applications in Colloids and Interfaces. *ELSEVIER*, 19, 383-389. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>

37. Saxena, A. (2013). *Nanocomposites Based on Nanocellulose Whiskers* (Tesis previa a la obtención del Título de Doctor en Filosofía en la escuela de Química y Bioquímica). Instituto de Tecnología de Georgia, Atlanta, Estados Unidos
38. Scherrer, P. (1918), Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Means of Rontgen Rays. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 33, 96-100.
39. Sckoglund, S., Lowe, T., Hedberg, J., Blomberg, E., Wallinder, I., Wold, S., y Lundin, M. (2013). Effect of Laundry Surfactants on Surface Charge and Colloidal Stability of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 29, 8882-889. <https://doi.org/10.1021/la4012873>
40. Segal, L., Creely, J., Martin, A., y Conrad C. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794.
41. TAPPI T17 m-55. (1993). Cellulose in Wood.
42. TRADE MAP. (2017). Recuperado de [http://www.trademap.org/Country\\_SelProduct\\_TS.aspx](http://www.trademap.org/Country_SelProduct_TS.aspx) (Octubre, 2017).
43. Vijayalakshmi, K., Neeraja, Ch., Kavitha, A. y Hayavadana, J. (2014). Abaca Fibre. Recuperado de [http://www.techscripts.org/sep\\_2014/sep201404.pdf](http://www.techscripts.org/sep_2014/sep201404.pdf) (Octubre, 2017).
44. Visakh, M., y Sabu, T. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Springer*, 1, 121-134. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9009-7>

45. Wada, M., Kondo, T., y Okano, T. (2003). Thermally Induced Crystal Transformation from Cellulose I $\alpha$  to I $\beta$ . *Polymer Journal*, 35(2), 155-159. <https://doi.org/10.1295/polymj.35155>
46. Wang, B., Sain, M., y Oksman, K. (2007). Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl Compos Mater*, 14, 89-103. <https://doi.org/10.1007/s10443-006-9032-9>
47. Zajac, A., Hanuza, J., Wandas, M., y Dyminska, L. (2015). Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy. *ELSEVIER*, 134, 114-120. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.071>

## **ANEXOS**

## ANEXO I

### DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD DE LAS PUNTAS DE FIBRAS DE ABACÁ

Para la determinación del contenido de humedad de las puntas de las fibras de abacá se utilizó la norma ASTM D4442-07 “*Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measure of Wood and Wood Base Material*” (ASTM, 2007).

El contenido de humedad se determinó por medio de la Ecuación AI.1:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa final}}{\text{Masa inicial}} * 100 \quad [\text{AI.1}]$$

Ejemplo de cálculo (muestra 1):

$$\% \text{ de humedad} = \frac{2,24 \text{ g} - 2,03 \text{ g}}{2,24 \text{ g}} * 100$$

$$\% \text{ de humedad} = 9,38$$

## ANEXO II

### DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE CELULOSA OBTENIDO DEL PROCESO DE PULPAJE

El rendimiento de celulosa se calculó por gravimetría sobre la base seca de puntas de abacá usadas, y se reportó en porcentaje.

El rendimiento se determinó mediante la Ecuación A.II.1

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Masa celulosa}}{\text{Masa seca puntas de abacá}} * 100 \quad [\text{A.II.1}]$$

Ejemplo de cálculo (muestra 1):

$$\text{Rendimiento} = \frac{145,21g}{200,00g} * 100$$

$$\text{Rendimiento} = 72,61 \%$$

### ANEXO III

#### DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CELULOSA Y LIGNINA DE LA PULPA DE CELULOSA OBTENIDA

El contenido de celulosa se determinó mediante la norma TAPPI T17 m-55, "Cellulose in Wood" y para el contenido de lignina se usó la norma ASTM D1109-96, "Standard Test Methods for Acid-Insoluble Lignin in Wood" (ASTM, 2013).

El contenido de celulosa se determinó mediante la Ecuación A.III.1:

$$\% \text{ celulosa} = \frac{\text{Masa final del crisol} - \text{Masa crisol vacío}}{\text{Masa inicial muestra} * (1 - \text{Humedad})} * 100 \quad [\text{A.III.1}]$$

Nota: El residuo insoluble obtenido después de experimentación corresponde a la celulosa presente en la muestra. La humedad debe ser expresada en base 1.

Ejemplo de cálculo (muestra 1):

$$\% \text{ celulosa} = \frac{18,855 \text{ g} - 16,906}{2,008 \text{ g} * (1 - 0,027)} * 100$$

$$\% \text{ celulosa} = 99,79$$

El contenido de lignina se determinó mediante la Ecuación A.III.2].

$$\% \text{ lignina} = \frac{\text{Masa fina del crisol} - \text{Masa crisol vacío}}{\text{Masa inicial muestra} * (1 - \text{Humedad})} * 100 \quad [\text{A.III.2}]$$

Ejemplo de cálculo (muestra 1):

$$\% \text{ lignina} = \frac{16,777 \text{ g} - 16,768}{1,000 \text{ g} * (1 - 0,027)} * 100$$

$$\% \text{ lignina} = 0,93$$

## ANEXO IV

### DIMENSIONES DE LAS FIBRILLAS DE CELULOSA OBTENIDAS DEL PROCESO DE PULPAJE A LA SOSA

En la Tabla A.IV.1 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las fibrillas de celulosa obtenidas del proceso de pulpaje.

**Tabla. A.IV.1** Dimensiones de las fibrillas de celulosa obtenidas del proceso del pulpaje a la sosa

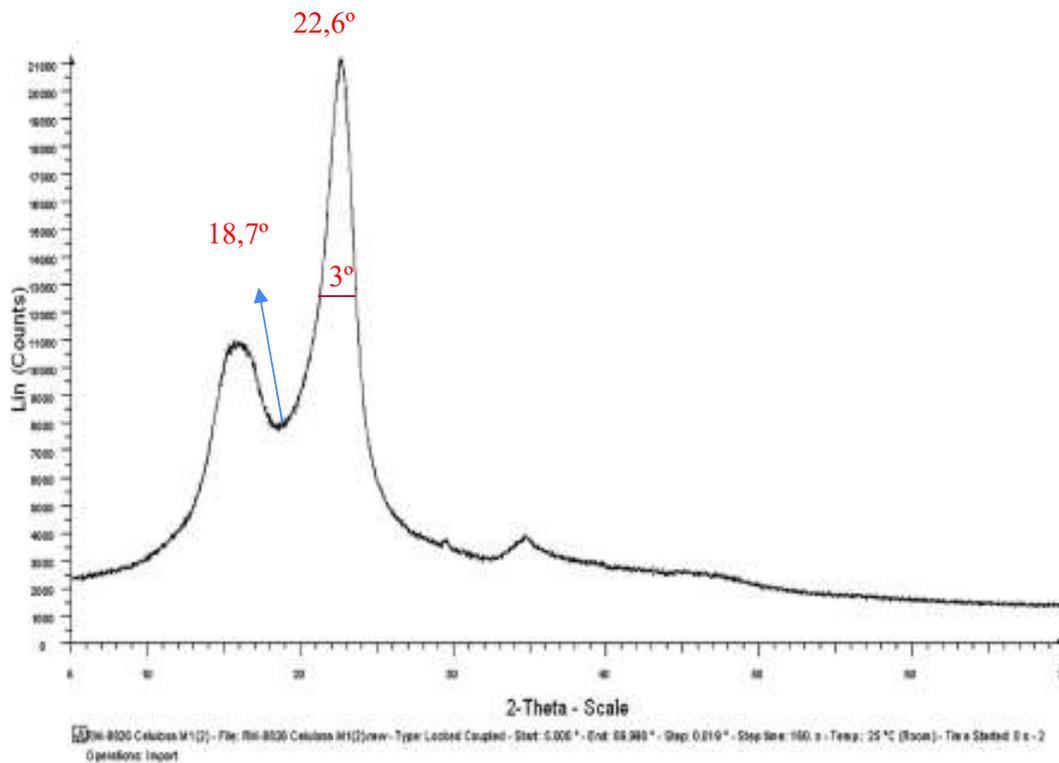
<b>Muestra</b>	<b>Longitud (mm)</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	7,93	10,45
2	14,3	8,34
3	8,25	8,45
4	6,6	5,52
5	6,56	12,02
6	6,79	8,83
7	7,43	13,56
8	3,46	8,97
9	8,68	9,05
10	10,52	9,86
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	8,052	9,505
<b>Desviación estándar</b>	2,848	2,188

## ANEXO V

### DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD Y TAMAÑO DEL CRISTAL PROMEDIO DE LA PULPA DE CELULOSA

El porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio de la celulosa obtenida se determinó a través de difracción de rayos X.

En la Figura A.V.1 se muestra el espectro DRX de la celulosa.



**Figura A.V.1** Espectro DRX de la celulosa

Para la determinación del porcentaje de cristalinidad se empleó la Ecuación 2.1.

Donde  $I_1$  corresponde a la intensidad del pico en la posición  $2\theta = 18,7^\circ$ , mientras que  $I_2$  es la intensidad del pico  $2\theta = 22,6^\circ$

Ejemplo de cálculo:

$$\%Crl = \left[ 1 - \frac{7\,700}{21\,000} \right] * 100$$

$$\%Crl = 63,33$$

Para la determinación del tamaño del cristal promedio se empleó la Ecuación 2.2, el cálculo se realizó a través de la calculadora IstaNANO.

Los datos necesarios para el cálculo fueron la longitud de onda de la radiación de rayos X ( $\lambda=0,15418$  nm), el diámetro total a la altura media del pico asignado al plano 200 ( $\beta_{1/2}=3^\circ$ ), la posición del pico máximo  $2\theta^\circ = 22,6^\circ$  y 0,9 es el factor de forma del cristal.

El valor obtenido a través de la calculadora IstaNANO fue 2,82 nm

## ANEXO VI

### DIMENSIONES DE LAS MICROFIBRILLAS DE CELULOSA OBTENIDAS CON 15 Y 30 MINUTOS DE HIDRÓLISIS

En las Tablas A.VI.1, A.VI.2 y A.VI.3 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las microfibrillas de celulosa obtenidas a 15 minutos de reacción y una relación ácido/celulosa de 10,0 mL/g, 11,5 mL/g y 13,0 mL/g, respectivamente.

**Tabla A.VI.1** Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas a 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (µm)</b>	<b>Diámetro (µm)</b>
1	56,78	3,49
2	46,86	5,43
3	50,45	7,62
4	68,34	3,12
5	25,78	8,02
6	71,90	5,72
7	35,83	8,37
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	50,85	5,97
<b>Desviación estándar</b>	16,60	2,13

**Tabla A.VI.2** Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 11,5 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	67,85	4,90
2	35,17	4,12
3	50,38	8,38
4	78,69	4,81
5	24,39	5,46
6	68,30	5,72
7	25,34	3,79
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	50,02	5,31
<b>Desviación estándar</b>	22,21	1,51

**Tabla A.VI.3** Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 15 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 13 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	78,45	5,90
2	87,65	3,12
3	50,19	4,23
4	59,34	7,68
5	30,10	3,13
6	25,34	3,00
7	24,78	2,34
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	50,84	4,20
<b>Desviación estándar</b>	25,66	1,92

En las Tablas A.VI.4 y A.VI.5 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las microfibrillas de celulosa obtenidas a 30 minutos de reacción y una relación ácido/celulosa de 10,0 mL/g y 11,5 mL/g, respectivamente.

**Tabla A.VI.4** Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	38,90	1,23
2	26,43	0,89
3	8,34	0,92
4	8,93	10,20
5	20,78	12,80
6	18,67	2,90
7	10,54	3,37
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	18,94	4,62
<b>Desviación estándar</b>	11,11	4,86

**Tabla A.VI.5** Dimensiones de las microfibrillas de celulosa obtenidas con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa de 13 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diámetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	13,76	0,90
2	7,43	2,87
3	8,29	8,23
4	8,69	7,12
5	10,20	5,53
6	19,00	1,32
7	7,45	0,78
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	10,69	3,82
<b>Desviación estándar</b>	4,27	3,11

## ANEXO VII

### DIMENSIONES DE LOS NANOCRISTALES DE CELULOSA OBTENIDOS CON 30, 45 Y 60 MINUTOS DE HIDRÓLISIS

En la Tabla A.VII.1 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las nanocrisales de celulosa obtenidas a 30 minutos de reacción y una relación ácido/celulosa de 15 mL/g

**Tabla A.VII.1** Dimensiones de los nanocrisales de celulosa obtenidos con 30 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 13 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
1	579,60	14,41
2	680,50	9,37
3	630,45	6,76
4	670,00	9,30
5	510,29	14,77
6	670,29	2,45
7	540,15	2,34
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	625,90	8,49
<b>Desviación estándar</b>	42,20	5,05

En las Tablas A.VII.2 A.VII.3 y A.VII.4 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las microfibrillas de celulosa obtenidas a 45 minutos de reacción y una relación ácido/celulosa de 10,0 mL/g, 11,5 mL/g y 13,0 mL/g, respectivamente.

**Tabla A.VII.2** Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
1	200,45	4,12
2	290,70	4,23
3	223,34	4,23
4	289,09	5,10
5	200,00	3,30
6	213,02	2,50
7	189,70	5,34
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	300,90	4,69
<b>Desviación estándar</b>	13,04	1,24

**Tabla A.VII.3** Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 11,5 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
1	200,45	2,71
2	201,05	3,25
3	289,30	4,66
4	209,40	4,47
5	293,70	3,00
6	203,02	4,58
7	294,78	4,86
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	298,81	4,65
<b>Desviación estándar</b>	6,71	0,80

**Tabla A.VII.4** Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 45 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 13 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
1	285,45	2,28
2	270,70	3,16
3	271,80	2,21
4	277,31	4,31
5	276,08	4,06
6	287,00	4,16
7	288,78	3,17
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	279,59	3,49
<b>Desviación estándar</b>	7,43	0,98

En la Tabla A.VII.5 se presenta el tamaño promedio y distribución de tamaño de las nanocristales de celulosa obtenidas a 60 minutos de reacción y una relación ácido/celulosa de 10 mL/g

**Tabla A.VII.5** Dimensiones de los nanocristales de celulosa obtenidos con 60 minutos de hidrólisis y relación ácido/celulosa 10 mL/g

<b>Muestra</b>	<b>Longitud (nm)</b>	<b>Espesor (nm)</b>
1	289,67	3,04
2	278,37	3,00
3	261,04	3,76
4	277,02	3,39
5	268,67	3,16
6	279,76	3,02
7	285,78	3,03
<b>Resumen estadístico</b>		
<b>Promedio</b>	277,19	3,20
<b>Desviación estándar</b>	9,76	0,28

## ANEXO VIII

### DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO DE LOS NANOCRISTALES DE CELULOSA

El rendimiento de los nanocristales se calculó por gravimetría sobre la base seca de celulosa utilizada, y se reportó en porcentaje para cada tiempo de reacción y relación ácido/celulosa utilizadas.

El rendimiento se determinó mediante la Ecuación A.VIII.1

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Masa NCC}}{\text{Masa celulosa seca}} * 100 \quad [\text{A.VIII.1}]$$

Ejemplo de cálculo (muestra 1; tiempo de reacción 45 minutos, relación ácido/celulosa 10 mL/g):

$$\text{Rendimiento} = \frac{0,075 \text{ g}}{0,927 \text{ g}} * 100$$

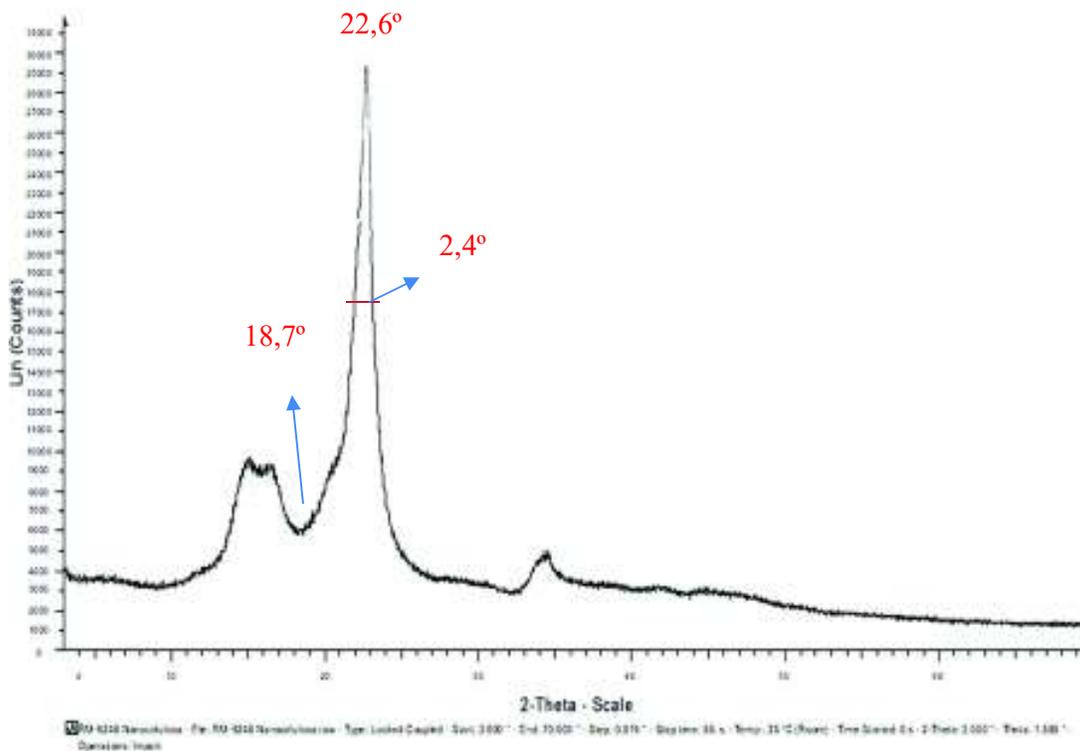
$$\text{Rendimiento} = 8,09 \%$$

## ANEXO VX

### DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD Y TAMAÑO DEL CRISTAL PROMEDIO DE LOS NANOCRISTALES

El porcentaje de cristalinidad y tamaño del cristal promedio de los nanocristales obtenidos a las mejores condiciones, se determinó a través de difracción de rayos X.

En la Figura A.VX.1 se muestra el espectro DRX de la nanocelulosa.



**Figura A.VX.1** Espectro DRX de nanocelulosa

Para la determinación del porcentaje de cristalinidad se empleó la Ecuación 2.1.

Donde  $I_1$  corresponde a la intensidad del pico en la posición  $2\theta = 18,7^\circ$ , mientras que  $I_2$  es la intensidad del pico  $2\theta = 22,6^\circ$

Ejemplo de cálculo:

$$\%Crl = \left[ 1 - \frac{5\,500}{31\,000} \right] * 100$$

$$\%Crl = 82,26$$

Para la determinación del tamaño del cristal promedio se empleó la Ecuación 2.2, el cálculo se realizó a través de la calculadora IstaNANO.

Los datos necesarios para el cálculo fueron la longitud de onda de la radiación de rayos X ( $\lambda=0,15418$  nm), el diámetro total a la altura media del pico asignado al plano 200 ( $\beta_{1/2}=2,4^\circ$ ), la posición del pico máximo  $2\theta^\circ = 22,6^\circ$  y 0,9 es el factor de forma del cristal.

El valor obtenido a través de la calculadora IstaNANO fue 3,53 nm