



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

CAMPUS TUXTEPEC

LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS

---

OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA  
(NANOWHISKERS DE CELULOSA) A PARTIR DEL RAQUIS DE  
PLÁTANO MACHO: CARACTERIZACIÓN TÉRMICA, MORFOLÓGICA,  
ESTRUCTURAL Y REOLÓGICA.

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

**JAIR ALEXSANDER GARCÍA RAMÓN**

Asesor:

**Dr. Andrés Aguirre Cruz**  
Universidad del Papaloapan

Co-Asesor:

**Dr. Julián Hernández Torres**  
Universidad Veracruzana

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca

Julio de 2015



# UNIVERSIDAD DEL PAPAŁOAPAN

## CAMPUS TUXTEPEC

San Juan Bautista Tuxtepec, Oax. a 10 de Julio de 2015  
Asunto: Autorización de impresión de tesis

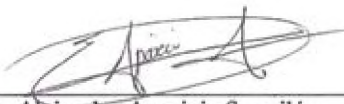
L.P. YESENIA BARRIENTOS ARENAL  
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES  
UNIVERSIDAD DEL PAPAŁOAPAN  
P R E S E N T E

Sirva la presente para infórmale que los abajo firmantes, miembros de la comisión revisora de la tesis del estudiante Jair Alexander García Ramón (pasante de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la UNPA; número de matrícula 07060004), manifestamos que después de examinar su trabajo de tesis autorizamos la impresión del manuscrito que lleva por título "Obtención de nanopartículas de celulosa (nanowhiskers de celulosa) a partir del raquis de plátano macho: caracterización térmica, morfológica, estructural y reológica" para su posterior presentación y defensa por parte del sustentante. El trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Andrés Aguirre Cruz y la Co-asesoría del Dr. Julián Hernández Torres (Microns-UV).

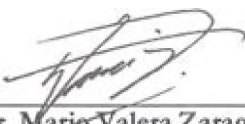
Sin otro asunto en particular nos despedimos quedando atentos ante cualquier duda o aclaración.


A r e n t a m e n t e  
terra uberrima, mené aperta  
BZu Lo-tama, chí jí jú

  
Dr. Omar Viñas Bravo  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

  
Dr. Alejandro Aparicio Saguilán  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

  
Dra. María de Jesús Santa Gutiérrez Ponce  
Profesora-Investigadora  
Universidad del Papaloapan

  
Dr. Mario Valera Zaragoza  
Profesor-Investigador  
Universidad del Papaloapan

  
Dr. Julián Hernández Torres  
Profesor-Investigador  
Universidad Veracruzana



Cep. M. en C. Héctor López Arjona, Vice-Rector Académico de la UNPA, para su conocimiento.  
Cep. Dr. Leonel Pérez Picazo, Jefe de Carrera de la Licenciatura en Ciencias Químicas.

[www.unpa.edu.mx](http://www.unpa.edu.mx)

Campus Tuxtepec  
Calle Circuito Central, No. 200, col. Parque Industrial  
C.P. 69301, Tuxtepec, Oax. Tel: 01 (287) 87 5 92 40

Campus Loma Bonita  
Av. Ferrocarril s/n, Cd. Universitaria  
C.P. 69400, Loma Bonita, Oax. Tel: 01 (281) 87 2 22 39

*En memoria de Bilgai, mi amigo de la infancia, de mis abuelos Toño y  
tío Gordo, y de mi tío Lupe (Q.E.P.D.)*

El presente trabajo de investigación fue realizado en las instalaciones de la Universidad del Papaloapan (UNPA) Campus Tuxtepec, con apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través del proyecto CB-2012-01/182222.

## Agradecimientos

Como en todos los trabajos culminados de los creyentes en *Dios*, en primer lugar quiero agradecerle a él, por haberme dado el don de la vida y permitirme llegar hasta este momento, porque él es paz y amor, y sin importar los errores que cometamos, él estará siempre ahí, para escuchar y perdonar gracias a su infinita bondad. A la *virgen de Guadalupe*, que es como si fuera la más grande de las amigas, porque en ella puedo confiar y contarle mis secretos, penas y alegrías.

Agradezco a mis *papas*, ya que es por ellos que estoy en este mundo, quienes confiaron en mí para darme la oportunidad de estudiar la licenciatura. En especial a mi *mama*, quien siempre me ha apoyado y me ha enseñado a ser un hombre honrado, por soportar todas mis locuras y ocurrencias, que sin importarle mis defectos, los cuales son muchos, siempre me amara al igual que yo a ella.

A mis abuelos, *Toño y Toña, Agapito y Aurelia*, gracias por haberme dado a mis papas, en especial a mi abuelo *Tío Gordo*, quien siempre me cuidó mucho desde el momento en que llegue a su vida, por los ratos alegres con él, por malcriarme, por todo lo que me dio en vida. A mis tías *Flora y Chema*, quienes siempre me han consentido y querido tanto. A mi tío *Lupe (Q.E.P.D.)*, quien siempre me quiso como a un hijo.

A mis hermanas *Perla, Selene y Lizeth*, que a pesar de los pleitos frecuentes entre nosotros, el amor de hermanos siempre nos vuelve a unir y aunque no lo quieran admitir, sé que me adoran. A mis dos hermanas adoptivas, *Marlín y Gaby*, que aunque llegaron ya grandotas, también las quiero mucho. A *Pedro*, mi primo, mi hermano, mi amigo, con quien he compartido mucho en toda mi vida

A mis sobrinas *Branya, Grettel y Ede*, a quienes he visto crecer y quiero muchos, son lo mejor que han hecho mis hermanas. A *Nancy, Amarelis y Fatima*, con quienes crecí y compartí mi infancia. A mis sobrinos *Karla, Uriel, Gael, Toño, Julian, Axel, Ulisin, Jazmin y pichi*, por dejarme ser parte de sus vidas.

A mis padrinos *Norma* y *Edi*, gracias por el cariño que siempre me han tenido, a sus hijos *Jony* y *Edi*, quienes fueron mis compañeros de juegos y como mis hermanos

A mis amigos de la infancia *Bilagi* e *Iván*, con quienes jugaba a diario e inventábamos travesuras nuevas todos los días. A mí querida amiga de toda la vida, *Karina*, gracias por todos estos años de amistad. A los que fueron mis compañeros en la primaria, secundaria, con quienes compartí nueve años de mi vida: *Amada, Olo, Güero, Bety, Juana* y *Ale*. A mis grandes amigos del bachillerato: *Jade, Ángel, Tamara, Isabel, Araceli, Betty* y *Carlos*. A mi amigos y compañeros de la UNPA: *Heidy (Burris menor), Jade, Bety, Ricardo, Roberto, Conchita* y *Narelle* (a quienes quiero como unas hermanas), *Fernando, Aracely, Brenda, Mariacel, Danika, Alvaro, Damara, Cecilia, Clemente, Lety, Rubén, Perla, Dr. Rafael, Alyn, LIMS, Jazmin, Lizeth, Angelica, Tito, Jannis, Paco el mono, Helder, Mayra, Yunuen, Isabel, Bany, Rita, Oscar, Mawi, Marely, Nancy, Madeline, Miguel*, todos los demás que faltan por mencionar y los que faltan por conocer, porque son ellos los que llenan de muchos y distintos matices cada uno de mis días, con risas, enojos y mil emociones más.

Al *Dr. Andres*, por tenerme la confianza para realizar este trabajo de tesis. Gracias Doctor por soportarme todo este tiempo.

A los profesores que durante todos estos años me transmitieron parte de sus conocimientos: *Dr. Eduardo, Dra. Judith, Dr. Miguel Manzanares, Dr. Guillermo, Dra. Lety, Dr. Mario Valera, Dra. Licha, Dr. Zainos, Dr. COCA, Dr. Mario Magaña, Dr. Víctor, M.C. Aurelio, M.C. Roxana, Dra. Karin, M.E.R. Lupita, M.C. Meyver, Dra. Martha, Dr. Conde, Dra. Lorena, Dr. Omar, Dra. Nelda, Dr. Lemuel, Dra. Delia E., Dr. Fabricio, Dra. Karina, Dr. Héctor, Dr. Abad.*

A la *Dra. Lety*, quien académicamente fue como una madre para mí, a quien admire desde el primer día que la conocí, por apoyarme siempre.

Al *Dr. Guillermo*, quien académicamente también fue como un padre, un confidente, gracias por todos los consejos que me ha dado, gracias por todo Doc.

A la ***Dra. Judith***, gracias por enseñarme a amar la química, usted fue quien abrió mis ojos y me hizo ver lo hermoso que es estudiar química, cuando yo estaba renuente a continuar.

Al ***Dr. Miguel Manzanares***, por ese ambiente de amistad dentro y fuera del salón de clases, por esas historias tan interesantes que usted nos contaba cuando veía nuestras caras de aburridos en las clases de dos horas, por aventarse usted solo casi todas las clases del octavo semestre, por todo gracias.

A la ***Dra. Gaby*** de la FES-Cuautitlán, por recibirme en mi primera estancia de verano, por su gran apoyo y por portarse súper linda conmigo, a pesar de ser un desconocido para ella.

A ***María Rosa Tepale***, por aceptarme, por la amistad y confianza brindada en el corto periodo de tiempo que compartimos

A la ***IBQ. Luz del Carmen***, por su gran apoyo, amistad y complicidad, mi íntima y verdadera, TQM.

A la ***QFB. Lety***, por su amabilidad y buen trato todos los días y a la hora de las prácticas.

A las integrantes de servicios escolares, quienes nos atienden siempre de una manera muy amable y alegre, en especial a la ***Lic. Yesenia***.

A todos y cada uno de los autores de los artículos que sirvieron de referencia para la elaboración de este trabajo de tesis.

A los profesores que amablemente hicieron las revisiones de mi tesis y con sus correcciones me ayudaron a mejorarla: ***Dr. María de Jesús, Dr. Alejandro, Dr. Mario, Dr. Lemuel, Dr. Omar y el Dr. Julián***.

***A todos, Gracias*** .....

# Índice General

Agradecimientos .....	v
Índice de Figuras .....	xi
Índice de tablas.....	xii
Resumen.....	13
I. Introducción .....	15
II. Antecedentes .....	16
II. 1. Nanotecnología, nanociencia y nanopartículas.....	16
II. 2. Celulosa: estructura, morfología y obtencion.....	17
II. 3. Estructura del raquis de plátano.....	21
II. 4. Nanopartículas .....	22
II. 5. Clasificación de las estructuras de nanocelulosa .....	23
II. 5. 1. Nanocristales de celulosa (NCC).....	24
II. 5. 2. Nanofibras de celulosa (NFC) .....	25
II. 6. Eventos cronológicos de aislamiento, modificaciones y aplicaciones de NFC. ....	27
II. 7. Tipos de pretratamiento de la biomasa para la extracción de nanofibras de celulosa .....	28
II. 7. 1. Tratamiento enzimático .....	28
II. 7. 2. Tratamiento alcalino-ácido .....	29
II. 7. 3. Tratamiento con líquidos iónicos.....	30
II. 8. Métodos físicos para la extracción de nanopartículas de celulosa.....	30
II. 8. 1. Homogeneización por alta presión .....	31
II. 8. 2. Microfluidización .....	31
II. 8. 3. Molienda mecánica.....	32
II. 8. 4. Criogenia .....	33
II. 8. 5. Ultrasonicación.....	33
II. 9. Cultivo de plátano macho en la cuenca del Papaloapan .....	34
III. Planteamiento del Problema.....	36
IV. Justificación.....	37
V. Hipótesis.....	38
VI. Objetivos y Metas.....	39
VI. 1. Objetivo general.....	39

VI. 2. Objetivos específicos .....	39
VI. 3. Metas.....	39
VII. Materiales y Métodos .....	40
VII. 1. Materiales .....	40
VII. 2. Reactivos .....	40
VII. 3. Metodología.....	40
VII. 3. 1. Obtención de la materia prima.....	40
VII. 3. 2. Pretratamiento de las fibras.....	41
VII. 3. 3. Acondicionamiento de las fibras.....	41
VII. 3. 4. Blanqueado de las fibras .....	41
VII. 3. 5. Hidrolisis ácida de las fibras.....	41
VII. 3. 6. Extracción de nanopartículas (nanowhiskers) de celulosa mediante ultrasonido .....	42
VII. 4. Caracterización .....	43
VII. 4. 1. Distribución del tamaño de partícula (DTP).....	43
VII. 4. 2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	43
VII. 4. 3. Difracción de rayos-X (DRX).....	43
VII. 4. 4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	44
VII. 4. 5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	44
VII. 4. 6. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	45
VII. 4. 7. Reología.....	45
VIII. Resultados y Discusión .....	46
VIII. 1. Distribución del tamaño de partícula.....	46
VIII. 2. Espectroscopia infrarroja.....	48
VIII. 3. Difracción de rayos X.....	50
VIII. 4. Análisis termo gravimétrico (TGA) .....	52
VIII. 5. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	55
VIII. 6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	56
VIII. 7. Comportamiento reológico de las suspensiones de NWC.....	59
IX. Conclusiones .....	62
X. Perspectivas y recomendaciones .....	64
XI. Bibliografía .....	65
Anexo I: Técnicas de caracterización.....	79

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier .....	79
Fundamento.....	79
Regiones del espectro infrarrojo.....	80
Cambios dipolares durante las vibraciones y las rotaciones .....	80
Tipo de alteraciones de los enlaces .....	81
Difracción de rayos X .....	83
Fundamento.....	84
Ley de Bragg.....	85
Análisis termogravimétricas (TGA).....	87
Fundamento.....	87
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	88
Fundamento.....	88
Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	89
Fundamento.....	90

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura de la celulosa.....	17
<b>Figura 2.</b> Representación del ordenamiento de la celulosa amorfa y cristalina...	18
<b>Figura 3.</b> Polimorfismo de la celulosa y algunos pasos para su obtención.....	19
<b>Figura 4.</b> Diagrama de la configuración de las fibras del raquis de plátano.....	21
<b>Figura 5.</b> Esquema general de la metodología para la extracción de nanowhiskers de celulosa.....	42
<b>Figura 6.</b> Distribución de tamaño de partícula para la celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	46
<b>Figura 7.</b> Espectros de FTIR para las muestras de celulosa sigma (CS), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	48
<b>Figura 8.</b> Difractogramas obtenidos de las muestras celulosa sigma (CA), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	50
<b>Figura 9.</b> Termogramas de a) la TG y b) las derivadas de la pérdida en peso de celulosa sigma (CS), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	53
<b>Figura 10.</b> Termogramas de DSC de las muestras celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	56
<b>Figura 11.</b> Micrografías de SEM de nanowhiskers de celulosa (NWC) y microfibras de celulosa hidrolizada (CH) a diferentes escalas de resolución: a) 10000x, b) 80000x y c) 150000x.....	58
<b>Figura 12.</b> Comportamiento reológico de las suspensiones de NWC a diferentes concentraciones (5, 8, 32 y 64% p/p). Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ).....	60
<b>Figura 13.</b> Regiones del espectro electromagnético.....	79

<b>Figura 14.</b> Vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces moleculares...	82
<b>Figura 15.</b> Deformaciones de los enlaces moleculares dentro y fuera del plano..	83
<b>Figura 16.</b> Difracción de rayos X.....	86
<b>Figura 17.</b> Esquema básico de una celda de DSC.....	89

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Contenido de celulosa y lignina en diferentes tipos de biomasa.....	20
<b>Tabla 2.</b> Tipos de nanocelulosa.....	24
<b>Tabla 3.</b> Esquemmatización jerárquica de la estructura de NCC y NFC, a partir de madera de árbol.....	26
<b>Tabla 4.</b> Eventos cronológicos de aislamiento, modificación y aplicaciones de NFC.....	27
<b>Tabla 5.</b> Temperatura inicial ( $T_{ini}$ ) y temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de degradación de la celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).....	54

## Resumen

La contaminación causada al medio ambiente por la acumulación de residuos plásticos ha generado una problemática importante a nivel mundial, por tal razón existe una necesidad e interés por el desarrollo de nuevos materiales biodegradables. Con la finalidad de mejorar las propiedades térmicas, permeabilidad al vapor de agua y resistencia a la fractura de los polímeros, muchas investigaciones han sido enfocadas al desarrollo de materiales compuestos mediante la incorporación de nanopartículas de celulosa obtenidas a partir de diferentes fuentes. El raquis de plátano está compuesto por una mezcla heterogénea de celulosa, hemicelulosa y lignina, con un empaquetamiento muy denso y resistente. Lo cual representa una fuente potencial para la obtención de nanopartículas o nanowhiskers de celulosa. En este trabajo se planteó la combinación de un método químico-físico para la extracción de nanowhiskers de celulosa (NWC) a partir del raquis de plátano macho, con la finalidad de facilitar el proceso de obtención de las nanopartículas.

La primera parte de este trabajo consistió en implementar el proceso de obtención de celulosa a partir del raquis de plátano y establecer el proceso de hidrólisis ácida y sonicación de la celulosa para la obtención de los nanowhiskers. Este proceso fue monitoreada mediante la distribución del tamaño de partícula (DTP) obtenida en cada una de las tres etapas claves del proceso: celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y NWC. La segunda etapa consistió en realizar la caracterización estructural (FTIR y DRX), térmica (TGA y DSC) y morfológica (FE-SEM) de la CB, CH y NWC. Así como también evaluar el comportamiento reológico de los NWC en suspensión a diferentes concentraciones (5, 8, 32, 64 % p/p).

La distribución de tamaño de partícula para los NWC fue de 60 nm, este valor fue mucho menor al que presentó la CB (14700 nm) y CH (1280 a 4150 nm), notándose claramente que el efecto de la sonicación en la reducción del tamaño después de la hidrólisis ácida. Mediante el análisis de FTIR, se observó la degradación de hemicelulosa y remoción parcial de la lignina, así como una disminución en la intensidad de las bandas características de los grupos OH, C=O, CH, C-O-C y CH<sub>2</sub> presentes en la estructura de la

celulosa. En micrografías de FE-SEM, se logró apreciar que los NWC presentaron un grosor que oscila entre 9.8 y 22.3 nm, mientras que CB presenta un grosor que va de 22.2 a 40 nm, observándose diferencias en la homogeneidad del medio.

El análisis de DRX, permitió observar un patrón de difracción de celulosa nativa corresponde al polimorfo tipo I. El porcentaje de cristalinidad para NWC fue de 74.92% mayor en comparación celulosa blanqueada (CB). Los NWC, presentaron una temperatura de degradación de  $340 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , mayor a la presentada por CB ( $330 + 2^{\circ}\text{C}$ ) y CH ( $339 + 2^{\circ}\text{C}$ ), lo cual resalta su estabilidad térmica. El análisis reológico de las suspensiones de NWC mostró cambios con el aumento de la concentración (8, 32, 64% p/p), predominando el módulo  $G''$  sobre  $G'$ .

## I. Introducción

El gran potencial de los nanocompuestos y su aplicación en varios sectores de investigación o industrial (medicina, aeronáutica, electrónica, petroquímica, automotriz, plásticos, pinturas, etc.) es prometedor y está atrayendo cada vez más inversiones encaminadas al desarrollo y síntesis de nuevos materiales nanoestructurados.

En los últimos años, el concepto de nanotecnología se ha incorporado al lenguaje cotidiano. Se entiende por nanotecnología al área de conocimiento sobre moléculas, estructuras supra-moleculares y materiales, de tipo inorgánico, orgánico o mixto, en los que utilizan procedimientos visuales de fabricación y control a escala nanométrica. Por esta razón, diversos grupos de investigación en todo el mundo trabajan sobre técnicas nuevas o mejoramiento de ellas para la síntesis de nanopartículas con fines y aplicaciones diversas. En este aspecto, el uso de polímeros obtenidos de fuentes renovables como los polisacáridos ha ido en aumento.

La estructura y naturaleza semicristalina de algunos biopolímeros (celulosa, almidón y quitina), representan actualmente una fuente muy importante para la extracción de nanopartículas. Las fibras de celulosa y quitina están constituidas de filamentos largos y delgados, las cuales, son mecánicamente fuertes y constituyen las llamadas microfibrillas. Las microfibrillas de celulosa (MFC) se encuentran unidas fuertemente por puentes de hidrógeno, lignina y pectinas. Las MFC están formadas por regiones amorfas y cristalinas. Estas son las responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales. Por esta razón se ha despertado un gran interés sobre el uso de estas como agentes de refuerzo en matrices poliméricas, entre las cuales destacan, la producción de nanofibras o nanowhiskers de celulosa a partir de MFC y su aplicación en materiales compuestos, debido a su alta resistencia, rigidez, biodegradabilidad, bajo peso molecular y por ser una fuente renovable (Siro y Plackett, 2010). El objetivo de este trabajo fue establecer el proceso de obtención de nanopartículas de celulosa a partir del raquis de plátano utilizando un pretratamiento ácido y ultrasonificación, realizando la caracterización estructural, morfológica, térmica y reológica de las nanopartículas obtenidas.

## II. Antecedentes

### II. 1. Nanotecnología, nanociencia y nanopartículas

La nanotecnología se dedica al aprovechamiento de las propiedades de los objetos investigados por la nanociencia y a la producción de dispositivos de utilidad para los seres humanos. La nanociencia es conocida por el desenvolvimiento de técnicas experimentales de alta resolución espacial, tales como microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) o microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) y herramientas teóricas y computacionales capaces de modelar de forma detallada y eficaz los objetos nanométricos de interés (Alfonso, 2012).

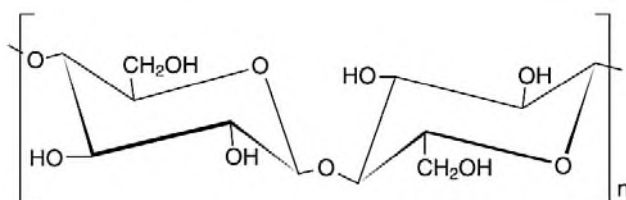
La nanociencia y la nanotecnología se han constituido como los auténticos pilares de la científico-tecnología del siglo XXI (Tutor y Serena, 2012). La manipulación de la materia a escala nanométrica comenzó a dar frutos en aplicaciones que tienen el potencial de impactar prácticamente en todos los aspectos de nuestras vidas (Takeuchi, 2012). Actualmente, se utiliza este tipo de tecnologías en diversos sectores como en la electrónica, las comunicaciones, la medicina, en las industrias farmacéutica, textil, aeronáutica, automotriz, agrícola y alimentaria, entre otros. Para la creación de estas tecnologías se utilizan las nanopartículas. Las nanopartículas son agrupaciones de átomos de uno o varios compuestos que miden varios nanómetros de diámetro. Las propiedades físicas de estas partículas nanométricas, por ejemplo, su actividad catalítica y su interacción con la luz, dependen de su tamaño y de su geometría y, en general, difieren drásticamente de las propiedades que muestra el mismo material en escala macroscópica (Takeuchi, 2010).

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones << de arriba hacia abajo >> y las de << abajo hacia arriba >> (Rao *et al.*, 2004; Schmid, 2004). La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. La segunda aproximación, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en

solución. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte le da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas (Wachs, 2001). Existen varios métodos que utilizan la aproximación <<de arriba hacia abajo>>, los más representativos son: la evaporación térmica, la deposición química en fase vapor, la preparación de clústeres gaseosos, la implantación de iones, la molienda mecánica y la ultrasonicación (Rao *et al.*, 2004; Scmind, 2004).

## II. 2. Celulosa: estructura, morfología y obtención

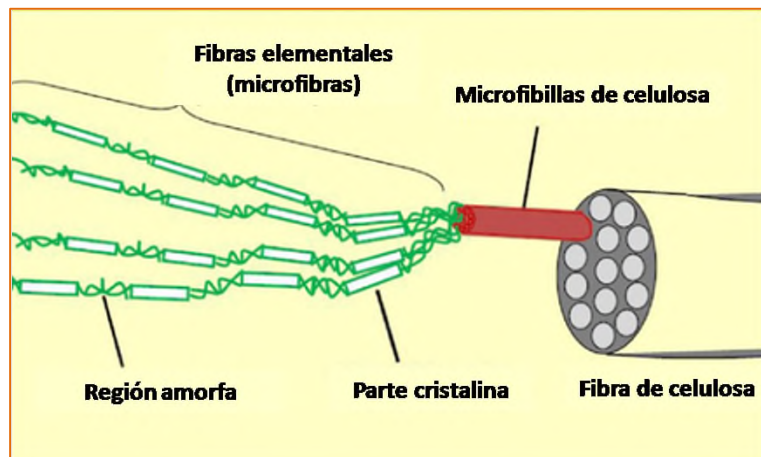
La celulosa es el componente principal de la pared celular de las plantas, es considerado el polímero renovable más abundante en la Tierra. Su producción anual se estima en más de  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas (Habibi *et al.*, 2010). La celulosa se produce a partir de madera, algodón, cáñamo y otros materiales vegetales. La celulosa es sintetizada también en el reino animal, proveniente principalmente de animales marinos conocidos como tunicados (Klemm *et al.*, 2011; Henriksson y Berglund., 2007; Iwamoto *et al.*, 2009). Desde su descubrimiento por Payen, en 1838, se han estudiado intensamente los aspectos físicos y químicos de la celulosa. Independientemente de su origen, la celulosa nativa es un homopolisacárido lineal compuesto por la unión de moléculas  $\beta$ -glucopiranosas mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico (Figura 1), donde la unidad de repetición es un dímero de glucosa, cuya fórmula es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , conocida como celobiosa.



**Figura 1.** Estructura de la celulosa.

Cada monómero tiene tres grupos hidroxilos presentes en el polímero de celulosa, responsables de la variedad de enlaces por puente de hidrógeno inter e intramoleculares, los cuales originan los diferentes arreglos cristalinos (Maya y Sabu, 2008), confiriendo propiedades importantes, en particular su estructura microfibrilada a multiescala y la

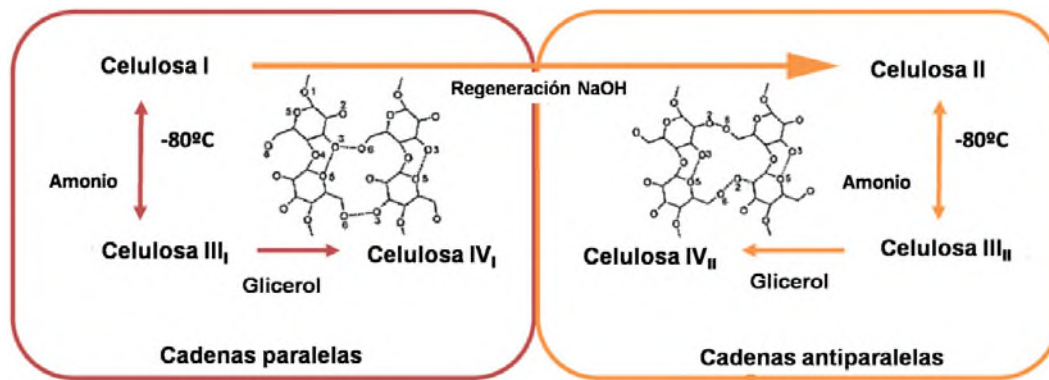
naturaleza altamente cohesiva (Lavoine *et al.*, 2012). El número de unidades de glucosa o el grado de polimerización es de hasta 20,000, pero su valor puede variar entre una amplia gama, y el valor promedio es de alrededor de 10,000 en madera (Maya y Sabu, 2008). En la naturaleza, la celulosa no se produce como una molécula individual aislada, sino se encuentra como conjuntos de fibras de celulosa formando de cadenas individuales. La jerarquía morfológica se define por fibrillas elementales, que se empacan en unidades más grandes llamadas microfibrillas, que son a su vez empacadas en fibras (Fengel y Wegener, 1989; Habibi *et al.*, 2010). Dentro de las fibrillas de celulosa hay regiones en las que las cadenas de celulosa se disponen en una estructura altamente ordenada (cristalitos o región cristalina) y regiones que son desordenadas (región amorfa) (Moon *et al.*, 2011). En la Figura 2, se representa el ordenamiento de las regiones amorfas y cristalinas de la celulosa.



**Figura 2.** Representación del ordenamiento de la celulosa amorfa y cristalina (adaptada de Lavoine *et al.*, 2012).

En las regiones cristalinas, las redes de interacciones inter e intramoleculares y las orientaciones moleculares pueden variar, dando lugar a polimorfos o alomorfos de celulosa. Se han identificado diferentes polimorfos intercambiables, I, II, III y IV (Brinchi *et al.*, 2013). La celulosa I (celulosa nativa), es la forma que se encuentra en la naturaleza, y se produce en dos alomorfos, I<sub>α</sub> y I<sub>β</sub>. La celulosa II, o celulosa regenerada, surge después de la recristalización o mercerización con hidróxido de sodio acuoso. Es la forma cristalina más estable (Aulin, 2009; Siqueira *et al.*, 2010a). La principal diferencia entre estas dos formas

de celulosa se encuentra en la disposición de sus átomos: celulosa II tiene embalaje antiparalela, mientras que las cadenas de celulosa I corren en una dirección paralela (Aulin, 2009). La celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub> se obtienen por tratamiento de celulosa I y II con amoníaco, respectivamente, y finalmente la celulosa IV es producida con la modificación de la celulosa III (ver Figura3) (Lavoine *et al.*, 2012).



**Figura 3.** Polimorfismo de la celulosa y algunos pasos para su obtención (adaptada de Lavoine *et al.*, 2012).

En las plantas superiores, por lo general la celulosa juega un papel esencial como elemento reforzante de la pared celular, junto con la lignina y la hemicelulosa. Estos tres polímeros están estrechamente asociados como principales componentes de la biomasa lignocelulósica. En realidad, la estructura lignocelulósica puede ser considerada como un biomaterial nanocompuesto, que resulta de una interacción única entre los dominios a nanoescala de celulosa, hemicelulosa y lignina (Hon y Shiraishi, 2001). El contenido relativo de celulosa y lignina en la biomasa lignocelulósica varía entre las especies de plantas o fuente de biomasa; algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1. Desde un punto de vista tecnológico, para la evaluación del contenido de lignina en la biomasa es muy importante optimizar los parámetros de pretratamiento químicos y mecánicos necesarios para producir una pasta de celulosa pura. De hecho la lignina es el componente químico más difícil de quitar de la biomasa lignocelulósica (Brinchi *et al.*, 2013).

Los procesos desarrollados para el aislamiento de la celulosa se realizan en medio acuoso, razón por la cual el estudio de su inclusión en matrices hidrosolubles ha sido extensivo

(Orts *et al.*, 2005; Favier *et al.*, 1995; Matos *et al.*, 2000; Zimmermann *et al.*, 2005); un panorama diferente se observa para las matrices hidrófobas, para las cuales se han realizado una menor cantidad de estudios (Ljungberg *et al.*, 2006; Yano *et al.*, 2005; Nakagaito y Yano, 2005) y aún existen muchos aspectos metodológicos no estudiados (Restrepo *et al.*, 2007).

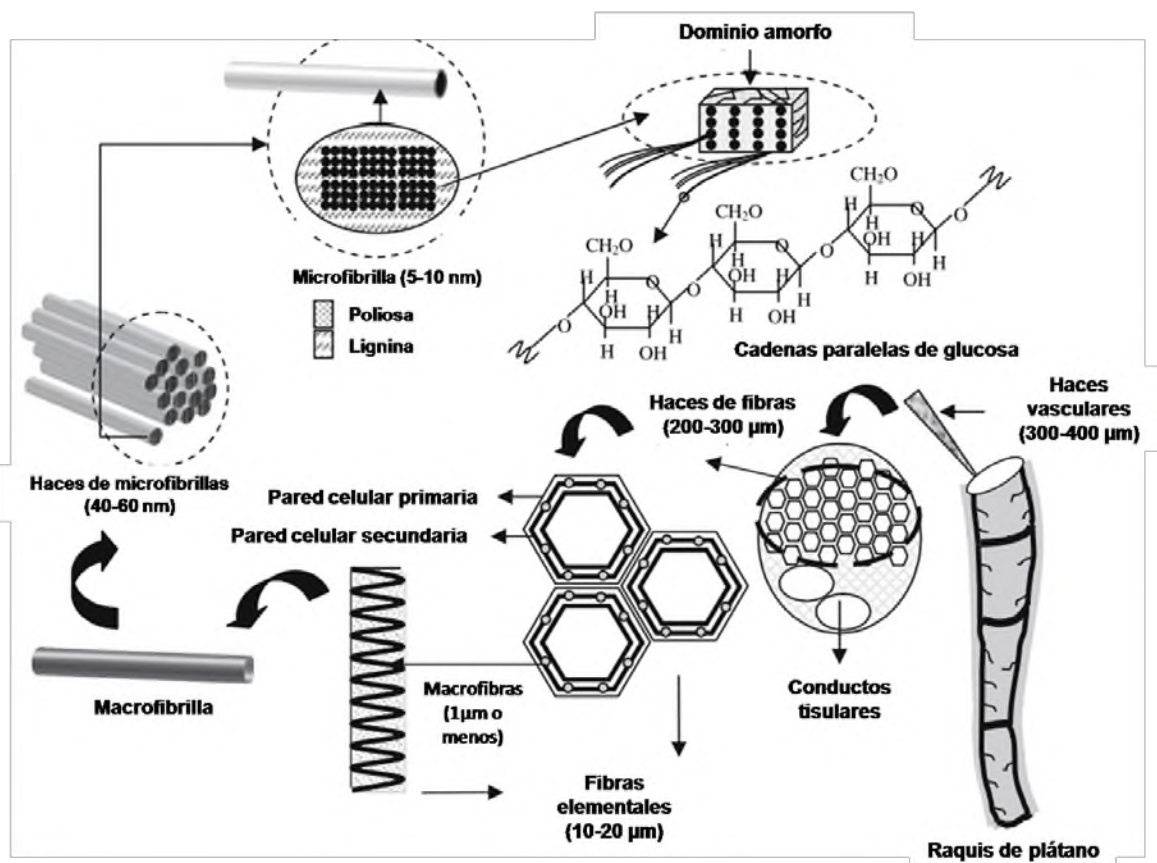
Una de las vías de obtención de los nanowhiskers (nanopartículas de celulosa) es por hidrólisis ácida, donde la celulosa es expuesta a ácidos (sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, etc.) por diferentes periodos de tiempo y a una temperatura controlada. Este proceso remueve las partes amorfas de la celulosa, dejando cristales simples y bien definidos en una suspensión coloidal estable. Los grupos sulfatos negativos en la superficie de las nanofibras garantizan la estabilidad de esta suspensión debido a la repulsión electrostática (Lima y Borsali, 2004; Dufresne, 2006). La alta dureza de las nanopartículas, área de superficie y cristalinidad son aptas para aplicaciones en matrices poliméricas, actuando como un elemento reforzante (Teixeira *et al.*, 2011).

**Tabla 1.** Contenido de celulosa y lignina en diferentes tipos de biomasa (adaptada de Brinchi *et al.*, 2013).

<b>Tipo de biomasa</b>	<b>% en peso de celulosa</b>	<b>% en peso de lignina</b>
Fibra de Coir	43	45
Maíz	33	14
Mazorca de maíz	70	20
Tallo de algodón	65	18
Fibras de lino	60-81	2-3
Fibras de cáñamo	70-78	3.7-5
Fibras de kenaf	36	18
Fibras de hojas de piña	79-83	3-4
Aserrín de pino	60	30
Ramie	76	1
Cascara de arroz	55	35
Pajilla de arroz	62	18
Fibras de sisal	43-88	4-12
Bagazo de caña de azúcar	40	20
Sunn	80	6
Pajilla de trigo	30	15
Madera	40-60	10-35

### II. 3. Estructura del raquis de plátano

Gañán, *et al.*, (2008), sugieren que la estructura de las fibras del raquis pueden ser agrupadas en dos niveles: nivel microscópico, formado por haces vasculares y fibras elementales, y nivel nanoscópico o nivel ultra estructural, formado por macrofibrillas, haces de microfibrillas y microfibrillas de celulosa. La Figura 4 sugiere el reforzamiento con diferentes aspectos relacionados y esos intervalos amplios de propiedades mecánicas pueden ser obtenidos a partir de residuos de raquis de plátano. El nivel ultra estructural mostrado en la Figura 4 se ha construido mediante el uso de modelos propuestos por distintos autores (Emons y Mulder 1998; Fengel y Wegnwer 1983; Bruck *et al.*, 2002).



**Figura 4.** Diagrama de la configuración de las fibras del raquis de plátano (adaptada de Gañán *et al.*, 2008).

Según Habibi *et al.*, (2010), alrededor de 36 moléculas de celulosa individuales se unen por la biomasa en unidades más grandes conocidas como fibrillas o microfibrillas elementales, que se envasan en unidades más grandes llamadas celulosa microfibrilada. Estos últimos están a su vez montados en fibras de celulosa familiares, que se presentan de forma esquemática en la Figura 4. El diámetro de las fibrillas elementales es de aproximadamente 5 nm, mientras que la celulosa microfibrilada (también llamado celulosa nanofibrilada) tiene diámetros que van de 20 a 50 nm.

Las microfibrillas se forman durante la biosíntesis de celulosa y tienen varios micrómetros de longitud. Cada microfibrilla se puede considerar como una hebra de cabello flexible, con cristales de celulosa enlazados a lo largo del eje de las microfibrillas por los dominios amorfos desordenados (Azizi *et al.*, 2005). Las regiones ordenadas son paquetes de cadenas de celulosa que se estabilizan por una red fuerte y compleja de enlaces de hidrógeno que se asemeja a varillas nanocristalinas (Habibi *et al.*, 2010). Es por esto que los dos tipos principales de nanocelulosa son: los nanocristales de celulosa y microfibrillas de celulosa.

#### **II. 4. Nanopartículas**

Estas nanoestructuras son partículas con un diámetro que van desde el intervalo de 1-100 nm, estas pueden ser agregadas dentro de una matriz polimérica con el objetivo de reforzar al polímero (generando un nanocomposito), lo cual, puede influenciar algunas de sus propiedades físicas, ópticas, reológicas, térmicas, eléctricas y magnéticas. Probablemente la estabilidad dimensional, las características superficiales y la durabilidad repercuten también en la reactividad química, y en otras propiedades importantes como la biodegradabilidad y procesabilidad de estos materiales nanoestructurados. Esas numerosas características son determinadas por las interacciones entre la matriz polimérica y las nanopartículas (Shchipunov, 2012).

En algunos casos, se han utilizado diversos tipos de nanopartículas para la elaboración de nanocompositos (material compuesto en el que al menos uno de sus constituyentes se encuentra en escala nanométrica), con la finalidad de minimizar la migración de agua

dentro de algunos empaques (poliméricos) o mejorar sus propiedades mecánicas. La estabilidad térmica de estos nanocompositos también se ve incrementada con la adición de las nanopartículas. Los compositos con un relleno y/o reforzante sintético (ejemplos: fibra de vidrio, carbón o aramidas) ya han sido utilizados en muchas aplicaciones (automoción, empaquetamiento, construcción, etc.) debido a su alto funcionamiento y versatilidad. Sin embargo, los problemas ambientales causados por estos productos en su disposición final, combustibilidad parcial y la creciente demanda por técnicas de reciclamiento que integren al 100% estos materiales han dado como resultado la búsqueda o reemplazo de este tipo de agentes (rellenos sintéticos), por rellenos naturales (Bhatnagar y Sain, 2005).

En los últimos años, se ha trabajado mucho sobre la obtención de nanocristales obtenidos a partir de diferentes polisacáridos (celulosa principalmente). Un ejemplo de estos son los denominados nanowhiskers de celulosa (NWC), utilizados como agentes reforzantes en matrices poliméricas (Chen *et al.*, 2011; Siqueira *et al.*, 2011). Las ventajas del uso de las fibras naturales es su baja densidad, carácter renovable y biodegradabilidad asociada con las propiedades específicas más altas de las nanopartículas (Aziziet *al.*, 2004).

## **II. 5. Clasificación de las estructuras de nanocelulosa**

La estructura de las fibras celulósicas nativas da como consecuencia lugar a dos familias de nanopartículas de celulosa que se puede hacer referencia por muchos nombres diferentes, según el criterio de cada investigador (Lavoine *et al.*, 2012). La nanocelulosa puede ser clasificada en dos subcategorías se basan en sus dimensiones, funciones y el método de preparación, también dependiendo de la fuente celulósica y en las condiciones de procesamiento. La nomenclatura usada es nanocristales de celulosa (NCC) y nanofibras de celulosa (NFC) como se indica en la Tabla 1. Existe un tercer tipo de nanocelulosa, la nanocelulosa bacteriana (NCB), la cual es sintetizada a partir de una familia de bacterias que transforman la glucosa, por ejemplo la *Gluconoacetobacterxyliums* (Abdul-Khalil *et al.*, 2014).

**Tabla 2.-** Tipos de nanocelulosa (Klemm *et al.*, 2011).

<b>Tipo de nanocelulosa</b>	<b>Sinónimos</b>	<b>Fuentes típicas</b>	<b>Tamaño promedio</b>
<b>Nanocristales de celulosa (NCC)</b>	Celulosa nanocrystalina (NCC), nanowhiskers, microcristales de celulosa	Madera, algodón, cáñamo, lino, paja de trigo, paja de arroz, corteza de mora, tunicados, algas, bacterias, etc.	Diámetro: 5-70 nm Longitud: 100-250 nm (de planta); 100nm (para celulosa de tunicados, algas, bacterias)
<b>Nanofibras de celulosa (NFC)</b>	Nanofibrillas, microfibrillas, nanofibrilla de celulosa, microfibrilla de celulosa.	Madera, remolacha de azúcar, papa, cáñamo, lino, etc.	Diámetro: 5-60 nm Longitud: micrómetros

### II. 5. 1. Nanocristales de celulosa (NCC)

Los NCC exhiben elongaciones cristalinas en forma de varillas, y tienen una flexibilidad muy limitada comparada con las NFC, debido a que los NCC no contienen regiones amorfas (Brinchi *et al.*, 2013). La primera referencia de la existencia de zonas cristalinas bien definidas intercaladas con la estructura amorfa de los materiales de celulosa se origina con Nageli y Schwendener, en 1870. Posteriormente se confirmó la anisotropía óptica de las plantas tanto en las paredes celulares y en las fibras. Muchas décadas después Ranby y Ribí (1950), fueron los primeros en producir una suspensión estable de cristales coloidales de celulosa a través de la hidrólisis de ácido sulfúrico de madera y algodón de celulosa. Los nanocristales obtenidos fueron de 50-60 nm de longitud y tenían un diámetro de alrededor de 5 a 10 nm. Desde entonces, un número exponencial de investigadores han centrado su trabajo en este tipo de materiales. Algunos de los trabajos pioneros en nanocristales de celulosa proviene principalmente de Canadá (Marchessault, Gris) en 1959 y Francia (Dufresne, Cavaillé) en 1997 (Lavoine *et al.*, 2012).






Los nanocristales de celulosa (NCC), también son conocidos como nanowhiskers (NWC) (John y Thomas, 2008; Petersson y Oksman, 2006; Petersson *et al.*, 2007), nanofibras (Dujardin *et al.*, 2003), y nanofibras cristalinas de celulosa (Iwamoto *et al.*, 2007) y son usualmente aisladas a partir de fibras de celulosa mediante hidrólisis ácida (Bhatnagar y Sain, 2005; Cranston y Gray, 2006).

## II. 5. 2. Nanofibras de celulosa (NFC)

El ordenamiento estructural de las moléculas de celulosa posee una característica muy importante, su alta resistencia mecánica a esfuerzos de tracción. Diferentes estudios han demostrado que el uso de nanofibras de origen vegetal para el reforzamiento en materiales compuestos, favorece o mejora diferentes propiedades, como por ejemplo: la estabilidad térmica, propiedades de barrera, mecánicas, así como también su biodegradabilidad (John y Thomas 2008; Cheng *et al.*, 2009; Pandey *et al.*, 2009; Bledzki *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2010). Las nanofibras de celulosa derivadas de los residuos lignocelulósicos representan un recurso muy valioso, se vuelven cada vez más comunes y se utilizan como agentes de refuerzo en la preparación de nanocompuestos poliméricos debido a sus propiedades favorecidas; tales como una alta resistencia y rigidez (Hubbe *et al.*, 2008; Yano y Nakahara 2004), transparencia (Yano *et al.*, 2005) o biodegradabilidad. Los nuevos avances en el uso de estas nanofibras destacan su aplicación como agentes para reforzar adhesivos, en la fabricación de papel con mayor transparencia, creación de materiales híbridos, espumas, aerogeles, etc. (Eichhorn *et al.*, 2010).

Nanofibrilla de celulosa (Ahola *et al.*, 2008; Stenstad *et al.*, 2008), nanofibra de celulosa (Abe *et al.*, 2007), nanofibrila de celulosa (Henriksson *et al.*, 2008) son los términos utilizados para microfibrillas de celulosa (Brinchiet *al.*, 2013). Siendo la unidad estructural más pequeña de fibra de una planta. Una NFC consiste en cadenas con enlaces estrechos de moléculas de celulosa (Sakurada *et al.*, 1962) con longitud, flexibilidad y nanocristales de celulosa enrolladas de tamaño aproximado de 1-100 nm (Chakraborty *et al.*, 2006). Esto consiste en dominios cristalinos y amorfos alternados (Brinchi *et al.*, 2013). Las NFC son generalmente producidas por la delaminación de la pulpa de la madera por medio de presión antes y/o después de un tratamiento químico o enzimático (Klemm *et al.*, 2011). La Tabla 2, muestra un esquema por jerarquías de la biomasa de las estructuras de madera para NFC y NCC (Abdul-Khalil *et al.*, 2014).

**Tabla 3.-** Esquematzación jerárquica de la estructura de NCC y NFC, a partir de madera de árbol (adaptada de Iwamoto *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2010).

Estructura	Componente	Módulo de Young (GPa)	Referencias
	Biomasa	~ 20	(Wu <i>et al.</i> , 2010)
	Red de fibras simples	40	(Kalia <i>et al.</i> , 2009)
	Microfibrilla	70	(Shi <i>et al.</i> , 2011)
	Nanocristal celulosa	de 50-143	(Tanpichi <i>et al.</i> , 2012)
	Nanofibrillas celulosa	de 145-150	(Iwamoto <i>et al.</i> , 2009)

Actualmente existen varios métodos para el aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de biomasa. Los más utilizados son: desintegración mecánica, hidrólisis ácida, métodos biológicos y recientemente procesos de ultrasonicación-químico (Hubbe *et al.*, 2008; Rosa *et al.*, 2010; Fahma *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011), a partir de diferentes fuentes, entre las que destacan el uso de fibras de residuos de moras (Li *et al.*, 2009), cáscaras de chicharos (Cheng *et al.*, 2009), fibras de sisal (De Rodríguez *et al.*, 2006; Moran *et al.*, 2008), bagazo de caña (Teixeira *et al.*, 2009), cáscaras de coco (Fahma *et al.*, 2011) y residuos del cultivo de plátano (Cherian *et al.*, 2008). Esto último sugiere que los residuos del plátano pueden ser una alternativa viable de materia prima para el aislamiento de fibras de celulosa y formación de nanowhiskers.

## II. 6. Eventos cronológicos de aislamiento, modificaciones y aplicaciones de NFC.

Los recientes desarrollos en el campo de las fibras de celulosa en tamaño nano y sus usos en una amplia gama de aplicaciones hacen más interesante las investigaciones. Como consecuencia de la producción y caracterización de las NFC, estas se han convertido en un tema más frecuente de investigaciones alrededor de mundo. La Tabla 4 muestra los eventos sucedidos en orden cronológico en el desarrollo y la exploración de NFC, incluidos la preparación, modificación y aplicaciones (Abdul-Khalil, *et al.*, 2014).

**Tabla 4.-** Eventos cronológicos de aislamiento, modificación y aplicaciones de NFC (adaptado de Abdul-Khalil, *et al.*, 2014).

<b>Progreso</b>	<b>Referencia</b>
Aislamiento de NFC de pulpa de madera con homogeneizado.	Herrick <i>et al.</i> , 1983; Turbak <i>et al.</i> ; 1983
Modificación de la superficie de NFC con silano.	Goussé <i>et al.</i> , 2004
Nanocompuestos de resinas fenólicas con NFC.	Nakagaito y Yano., 2004.
Preparación de NFC con pretratamiento alcalino-ácido producido por aplastamiento en frío y procesos mecánicos.	Bhatnagar y Sain., 2005.
Pretratamiento enzimático combinado con aplastamiento en frío para obtener NFC a partir de fibra de madera.	Janardhnan y Sain., 2006.
NFC hidrofóbica de abeto blanqueado con sulfito a través de sililación.	Andresen <i>et al.</i> , 2006.
Aislamiento de NFC de la madera mediante molienda en estado húmedo.	Abe <i>et al.</i> , 2007.
Propiedades reológicas de NFC de celulosa oxidada con TEMPO.	Lasseguette <i>et al.</i> , 2008.
Aislamiento de NFC a partir de frutas de tuna.	Habibi <i>et al.</i> , 2009.
Efecto del secado por atomización, secado al horno y liofilización, sobre la estabilidad térmica de NFC.	Quiévy <i>et al.</i> , 2010.
Hidrogeles biocompuesto de NFC carboximetilado.	Eyholzer <i>et al.</i> , 2011.
Nanocompositos de poli(estireno-co-butil acrilato), reforzados con NFC $\alpha$ -TEMPO-oxidado de pulpa de eucalipto y pino.	Besbes <i>et al.</i> , 2011.
NFC acetilado como un agente de endurecimiento en ácido poliláctico.	Bulota <i>et al.</i> , 2012.
Comportamiento de deformación de NFC tratada con enzima para comparar con la celulosa bacteriana.	Tanichai <i>et al.</i> , 2012.
NFC líquido iónico pretratada de bagazo de caña.	Li <i>et al.</i> , 2012.
Efecto de la dosis INTEMPO-oxidización y ciclos de homogeneización con NaOH sobre las propiedades de NFC de bambú.	Zhang <i>et al.</i> , 2012.

## **II. 7. Tipos de pretratamiento de la biomasa para la extracción de nanofibras de celulosa**

El consumo de energía es el principal inconveniente para la producción de nanofibras mediante procesos de aislamiento físico (Abdul-Khalil, *et al.*, 2014). Aunado a esto, el uso de menos energía conduce a una menor reducción del tamaño de las fibras celulósicas y menos producción de nanofibras (Chinga-Carrasco, 2011). Por esto, se propone que el uso de un tratamiento previo de las fibras celulósicas, ayuda a reducir el consumo de energía entre 30.000 y 20.000 kWh / tonelada a 1.000 kWh / tonelada (Siro y Plackett, 2010). Además de que uno de los objetivos principales del pretratamiento es el de reducir los tiempos de residencia de la celulosa en el equipo y promover la accesibilidad de los grupos hidroxilo, de esta forma se aumenta la superficie interna, la alta cristalinidad, el rompimiento de los puentes de hidrógeno de la celulosa y, por lo tanto, se favorece aumento de la reactividad de las fibras (Szczy *et al.*, 2012). A continuación se mencionan los tipos de tratamientos utilizados para la extracción de NFC:

### **II. 7. 1. Tratamiento enzimático**

Las enzimas se utilizan para modificar y/o degradar el contenido de lignina y hemicelulosas mientras se mantiene la porción de celulosa. Por otra parte, las enzimas ayudan a la hidrólisis restrictiva de varios elementos o hidrólisis selectiva de un componente específico de las fibras celulósicas (Janardhnan y Sain, 2006). Las fibras de celulosa contienen diferentes compuestos orgánicos y una sola enzima no puede degradar toda la fibra. Por lo cual se emplean conjuntos o complejos de enzimas celulasas, las cuales pueden clasificarse como (Henriksson *et al.*, 2007):

- a. Celobiohidrolasas: Celulasas tipo A y B que atacan en gran medida la celulosa cristalina.
- b. Endoglucanasas: Celulasas tipo C y D que necesitan un poco de estructura desordenada en la celulosa para atacarlo.

Muchas investigaciones se han realizado sobre la producción de la NFC con pretratamiento enzimático (Henriksson y Berglund, 2007; López-Rubio *et al.*, 2007; Svaganet *et al.*, 2007; Tanpichai *et al.*, 2012.). Pääkkö *et al.*, (2007) aplicaron la hidrólisis enzimática suave combinada con refinación y homogeneización para producir NFC a partir de pulpa de madera blanda blanqueada. Ellos encontraron que la hidrólisis selectiva y suave utilizando una enzima endoglucanasa monocomponente permitió una relación de aspecto mayor y era menos agresiva en comparación con la hidrólisis ácida. Siddiqui *et al.*, (2011) informaron que el pretratamiento enzimático tenía un pequeño efecto sobre el tamaño de las nanofibras resultantes, el aumento de nivel de sólidos resultantes al utilizar las enzimas A y B a diferentes concentraciones, no causa obstrucción al ser pasada a través de un homogenizador por alta presión. Se encontró la mejor reducción de tamaño de fibrillas y un suave paso de flujo a través de un homogeneizador cuando la concentración fue de 1% para ambas enzimas. Las nanofibras pretratadas con una concentración del 1% de una sola enzima tenían un diámetro de 38-42 nm después de tres pases (Abdul-Khalil, *et al.*, 2014).

## **II. 7. 2. Tratamiento alcalino-ácido**

Algunos investigadores utilizan el tratamiento alcalino-ácido antes del aislamiento mecánico de la NFC para la solubilización de la lignina, hemicelulosa y pectinas (Alemdar y Sain, 2008b; Wang y Sain, 2007c). Este pretratamiento incluye los tres pasos siguientes (Bhatnagar y Sain, 2005; Wang *et al.*, 2007):

1. El remojo de las fibras en una solución al 12-17,5% en peso de hidróxido de sodio (NaOH) durante 2 h con el fin de aumentar el área de superficie de fibras celulósicas, y para hacerlo más susceptible a la hidrólisis.
2. La hidrólisis de las fibras con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 1 M de 60-80°C para solubilizar la hemicelulosa.
3. El tratamiento de las fibras con una solución de NaOH al 2% en peso por 2 horas de 60-80°C irrumpería la estructura de la lignina, y rompería también los vínculos entre los carbohidratos y la lignina.

Mediante este tratamiento alcalino-ácido, Alemedar y Sain (2008b) encontraron que el contenido de nanofibras de celulosa de la paja de trigo aumentó de un 43 a 84%. Este pretratamiento también eliminó la lignina y hemicelulosas parcialmente de las fibras de la paja de trigo y la cáscara de soja. El diámetro de las nanofibras de paja de trigo y cascara de soja que se obtuvieron estaban alrededor de 10-80 nm y 20-120 nm, respectivamente, cuando se extrajeron de las fibras pretratadas utilizando el aplastamiento en frío y métodos de fibrilación (Abdul-Khalil *et al.*, 2014).

### **II. 7. 3. Tratamiento con líquidos iónicos**

Los líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés) son sales orgánicas que tienen la temperatura de ebullición alrededor de 100°C (Zhu *et al.*, 2006). Poseen propiedades muy interesantes y valiosas, como no inflamabilidad, estabilidad térmica y química, y la presión de vapor infinitamente baja (Kuzmina *et al.*, 2010; Pinkert *et al.*, 2009). Los líquidos iónicos han sido ampliamente utilizados para disolver los materiales celulósicos (Fukaya *et al.*, 2008; Vitz *et al.*, 2009). Li *et al.*, (2012) usaron por primera vez el pretratamiento con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim] Cl) como un ILs con homogenización por alta presión para aislar NFC a partir del bagazo de la caña de azúcar. Los líquidos iónicos disuelven la celulosa y pasan fácilmente a través de un homogeneizador y sin obstrucción. Después, la celulosa se precipita mediante la adición de agua, y se regeneran las NFC por liofilización. Ellos encontraron que la solubilización de la celulosa se vio afectada por la temperatura de reacción, el poder de la relación de microondas y el peso de la celulosa en líquidos iónicos. También se observó que la mejor solubilización se encontró cuando se alcanzó la temperatura de reacción en 130°C con 400 W de potencia de microondas y el 1% (g / g) de la proporción de celulosa en relación a ILs (Abdul-Khalil *et al.*, 2014).

### **II. 8. Métodos físicos para la extracción de nanopartículas de celulosa**

En la actualidad existen diferentes métodos físicos utilizados para la extracción y la reducción de materiales a dimensiones nanométricas, de los cuales sólo algunos se han empleado extensamente para la extracción de nanopartículas de celulosa, estos métodos se

pueden usar solos o acoplados entre ellos, según sea el grado de desfibrilación o la reducción del tamaño de partícula deseada; los más utilizados son: la homogeneización por alta presión, microfluidización, molienda mecánica, criogenia y ultrasonicación, los cuales se describen a continuación:

### **II. 8. 1. Homogeneización por alta presión**

El proceso de homogeneización por alta presión (HPH, por sus siglas en inglés) consiste en hacer pasar la suspensión de celulosa a alta presión a través de un tubo, por medio de una boquilla muy pequeña. Las altas velocidades y presiones, así como el impacto y fuerzas de fricción en el líquido generan velocidades de fricción en la corriente y disminuye el tamaño de las fibras a nanoescala (Frone *et al.*, 2011). La HPH, puede ser considerado como un método eficiente para la refinación de fibras celulósicas, debido a su alta eficiencia, simplicidad y que no requiere el uso de disolventes orgánicos (Keeratiurai y Corredig, 2009). La primera aplicación de HPH para producir NFC de pulpa de madera se introdujo en 1983 (Herrick *et al.*, 1983; Turbak *et al.*, 1983). Posteriormente, muchas investigaciones han utilizado diferentes materias primas en HPH, por ejemplo, Leitner *et al.*, (2007) utilizaron el bagazo de caña de azúcar blanqueado para aislar NFC por 10-15 ciclos a 30 MPa, Habibi *et al.*, (2009) utilizaron residuos de celulosa blanqueada de la piel de tuna para extraer NFC con un diámetro de alrededor de 2-5 nm mediante la mezcla de HPH con 15 pasadas a 50 MPa donde la temperatura estaba por debajo de 95°C (Abdul-Khalil *et al.*, 2014).

### **II. 8. 2. Microfluidización**

La microfluidización es otro instrumento similar a HPH que se puede utilizar para producir NFC. El microfluidizador incluye una bomba intensificadora para incrementar la presión y la interacción en la cámara para desfibrilar las fibras usando fuerzas de rompimiento y de impacto de las corrientes, las cuales chocan contral las paredes del canal (Ferrer *et al.*, 2012). Lee *et al.*, (2009) examinaron el efecto de diferentes tiempos de paso (1-20 min) de celulosa microcristalina (MCC) a través de un microfluidizador a 137,9 MPa sobre la

morfología de las nanofibrillas de celulosa. Ellos encontraron que con 10-15 veces que pasan las fibras de celulosa a través del microfluidizador, aumenta la relación del aspecto de la aglomeración de fibrillas de celulosa debido a que aumenta el área superficial y por lo tanto, hay una mayor concentración de grupos hidroxilos (OH). También mostraron que se pueden conseguir NFC más pequeñas y con una mayor superficie posible aumentando el número de pasadas a través del homogeneizador.

### **II. 8. 3. Molienda mecánica**

La molienda mecánica es otra estrategia para romper la celulosa en fibras de tamaño nanométrico. En los equipos de molienda, la suspensión de pulpa de celulosa no está estática ya que pasa entre dos piedras o muelas en rotación. El mecanismo auricular de la molienda es el de romper los enlaces de hidrógeno y la estructura de la pared celular mediante fuerzas de corte y la individualización de la pulpa de fibras a escala nanométrica (Siro y Plackett, 2010). El uso de la molienda para producir NFC a partir de pulpa blanqueada de eucalipto, con un molino de bolas comercial, fue utilizado por Wang y Drzal (2012) quienes utilizaron diferentes voltajes de energía eléctrica que oscilaron entre 5 y 30 kWh/kg, con el objetivo de medir el grado de desfibrilación. Con los resultados obtenidos realizaron una relación entre el consumo de energía y el tiempo auricular como una función de la cristalinidad y el grado de polimerización. Ellos encontraron que el grado de polimerización (850-550) y el índice de cristalinidad (62-40%) disminuyeron después de 11 h con el aumento de la energía de 5 a 30 Wh/kg. Hassan *et al.*, (2012) produjeron nanofibras de celulosa pasando paja y bagazo de arroz blanqueados a través de un molino y un homogeneizador 30 y 10 veces, respectivamente. Encontraron que la refinación es el punto clave para el proceso de obtención de NFC, mientras que HPH facilitó la formación de nanofibras con un tamaño más pequeño y uniforme. Además, los resultados indicaron que estos dos métodos no tuvieron efectos perjudiciales sobre el grado de depolimerización de estas fibras.

#### **II. 8. 4. Criogenia**

El aplastamiento en frío o criogenia es otro método para la desfibrilación mecánica de la celulosa. En este proceso, las fibras celulósicas se hinchan de agua y posteriormente se sumergen en nitrógeno líquido, posteriormente se trituran en un mortero (Frone *et al.*, 2011). La aplicación de fuerzas de alto impacto a las fibras celulósicas congelados conduce a la ruptura de la pared celular debido a ejercer presión con cristales de hielo y, por tanto, generar la liberación de nanofibras (Siro y Plackett, 2010). Wang y Sain (2007a, 2007b) produjeron nanofibras de celulosa a partir de soja mediante el aplastamiento en frío y procedimientos de desfibrilación de alta presión. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron que el diámetro de las nanofibras estaba en el rango de 50-100 nm. El porcentaje de cristalinidad fue de alrededor de 48% cuando se analizaron por difracción de rayos x (DRX).

#### **II. 8. 5. Ultrasonicación**

La ultrasonicación es un proceso físico de alimentación oscilante que se utiliza para aislar nanofibrillas de celulosa por las fuerzas hidrodinámicas de ultrasonido (Chenget *al.*, 2009), lo cual consiste en una serie de ondas de sonido con frecuencias altas alrededor de 16 kHz, que está cerca del límite superior al intervalo del oído humano (Elmehdi *et al.*, 2003; Hecht, 1996). Cuando se origina una radiación de sonido dentro de un medio cercano a esa frecuencia y tiene masa (ejemplo: aire, líquido o sólido), la propagación del sonido se da en forma de ondas sinusoidales. Las vibraciones en medios elásticos se pueden dar de dos formas: por condensación y refracción (Hecht, 1996; Knorr *et al.*, 2004). Durante la condensación, las partículas del medio se aglomeran (es decir, el espacio entre las partículas disminuye), causando la presurización del medio e incrementando la densidad (Gallego-Juarez *et al.*, 2003; Hecht, 1996). Durante la refracción, las partículas del medio cambian degradándose, ocasionando que la densidad del medio y la presión disminuya (American Heritage, 2002; Hecht, 1996). Este fenómeno es mejor conocido como proceso de cavitación, el cual se caracteriza por la formación, expansión e implosión de burbujas microscópicas en el seno del solvente (Chen *et al.*, 2013).

Wang y Cheng (2009) evaluaron el efecto de la temperatura y concentración del medio, la potencia, tiempo, tamaño y distancia desde la punta de la sonda al fondo del vaso de precipitado con el grado de desfibrilación de algunas fibras de celulosa utilizando ultrasonido combinado con HPH. Los resultados obtenidos, indicaron que la reducción del tamaño de las fibras se vió favorecido por el aumento en la potencia y la temperatura alcanzada por el medio. Por otra parte, cuando se colocó la sonda a una distancia mayor del vaso de precipitado y la concentración de las fibras era mayor, no se favorecía la reducción del tamaño de las fibras. Debido a esto, concluyeron que al combinar HPH con el ultrasonido, se obtuvo un incremento en la reducción del tamaño de las fibras, comparadas con las fibras obtenidas solamente por ultrasonido. Mishra *et al.*, (2012) reportaron un aumento del 71% en el rendimiento de la producción de nanopartículas de celulosa, al combinar el oxidante TEMPO con el ultrasonido. Chen *et al.*, (2011) utilizaron ultrasonido para la extracción de nanofibras de celulosa a partir de bambú, madera y paja de trigo. Reportaron un aumento del 60% de la cristalinidad y un aumento en la temperatura de degradación superior a los 330°C, después del uso de ultrasonido durante 30 min, con una potencia de 1000 W y un rango de amplitud de 20-25 kHz.

## **II. 9. Cultivo de plátano macho en la cuenca del Papaloapan**

El estado de Oaxaca es el segundo productor de plátano macho después de Veracruz a nivel regional y el octavo a nivel nacional. Siendo la cosecha de este fruto una de las principales actividades agrícolas de la región, representando un 2.3% de un total promedio de 2,225,712 toneladas a nivel nacional (SAGARPA, Siacon 2007). Concentrándose preferentemente en la cuenca de Papaloapan. La cuenca del Papaloapan se encuentra ubicada en la vertiente del Golfo de México, aproximadamente en la parte media del arco que forma el litoral mexicano. El área total de la cuenca se amplía a 49,335 km<sup>2</sup> que representan el 2.5% del área total de la República Mexicana y comprende territorialmente parte de las entidades federativas de Puebla, Oaxaca y Veracruz (Consejo de Cuenca del río Papaloapan, 2013).

Estudios previos sobre la composición química del raquis de la planta de plátano reportan que el 51 % de su contenido es celulosa (Quintana *et al.*, 2005). La gran cantidad disponible de estos residuos lignocelulósicos en los lugares de cultivo y comercialización de los frutos, hacen a este tipo de residuos una atractiva materia prima para la obtención de celulosa. La materia prima para la obtención de microfibras de celulosa (MFC) o nanofibras de celulosa (NFC) provenientes de estos residuos ha sido reportada por Restrepo *et al.*, (2007).

### **III. Planteamiento del Problema**

En la actualidad se buscan alternativas verdes para la elaboración de materiales o empaques biodegradables, por lo que la tendencia actual es la de incorporar biopolímeros en matrices poliméricas. La producción de plátano macho ha sido por muchos años la segunda actividad productiva más importante de la región del Papaloapan, después de la caña de azúcar. Actualmente, en nuestro país y en el mundo la demanda de este fruto ha incrementado, no sólo para satisfacer las demandas en la alimentación, sino también, se está utilizando para la obtención de almidón. Toda esta producción genera grandes cantidades de residuos lignocelulósicos que no son aprovechados en su totalidad y algunas veces sólo se utilizan como abonos orgánicos o compostas. Debido a esto, surge la necesidad de poder aprovechar estos recursos mediante tecnologías factibles para su aprovechamiento. Estos residuos celulósicos del cultivo de plátano son una fuente importante como materia prima para la obtención de celulosa. La obtención de nanopartículas de celulosa (NPC) o nanowhiskers de celulosa (NWC) a partir de diferentes residuos lignocelulósicos se ha vuelto un tema de investigación muy interesante en la actualidad debido a la gran gama de aplicaciones que estas tienen. Sin embargo, las tecnologías y procesos para la obtención de NPC o NWC aún siguen siendo demasiado largos y costosos. Por tal razón muchos grupos de investigación en el mundo trabajan sobre la búsqueda de nuevos métodos de síntesis y obtención de nanopartículas. En este trabajo se planteó un proceso de obtención de NWC a partir de una fuente de residuo lignocelulósicos poco explorada (raquis de plátano) y la generación de un método combinado (hidrólisis ácida-sonicación) que facilite el proceso de obtención de NWC, las cuales pudieran ser utilizadas como agentes de refuerzo en matrices poliméricas o generar nuevas aplicaciones.

## IV. Justificación

A lo largo de la historia de la humanidad los polímeros obtenidos a partir de fibras de origen natural han sido parte importante en el desarrollo de las civilizaciones, como son el algodón, lino, seda, lana y en especial la celulosa, la cual se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza como el componente principal de la pared celular de todas las plantas. En la actualidad las tendencias en investigación y el uso de la celulosa, se enfocan principalmente a la extracción de nanopartículas, lo cual está generando un creciente interés tanto comercial como científico debido a las propiedades químicas y físicas que estas pueden llegar a presentar, así como el gran número de aplicaciones posibles, impulsando el crecimiento y desarrollo de una amplia línea de investigación alrededor de todo el mundo. Debido a esto se está dirigiendo gran atención al uso y aprovechamiento de los residuos generados en las actividades agrícolas, como fuente principal y renovable de materia prima para la extracción de este biopolímero. Ejemplo de esto es la gran cantidad de residuos lignocelulósicos (hojas, tallos, cascara del fruto y raquis) que se desechan en la producción platanera de la región del Papaloapan, la cual representa una gran fuente potencial para la extracción de celulosa y que aún no es aprovechada en su totalidad. De estos residuos, el raquis, es el que contiene mayor cantidad de celulosa, por lo que es necesario el establecimiento e implementación de una técnica de extracción de nanopartículas de celulosa que sea rápido y amigable con el medio ambiente; empleando el uso de un tratamiento químico combinando con uno físico, lo que nos llevará a minimizar los tiempos de extracción de las nanopartículas y por consecuencia un ahorro en costos de reactivos y energía.

Debido a lo anterior, se desprende la importancia de conocer las características morfológicas, estructurales y térmicas de las nanopartículas de celulosa extraídas a partir del raquis de plátano, además de estudiar sus propiedades reológicas para sugerir sus posibles aplicaciones.

## **V. Hipótesis**

El proceso de obtención de celulosa a partir del raquis de plátano y su depolimerización mediante hidrólisis ácida/ultrasonificación permitirán la obtención de nanopartículas de celulosa (nanowhiskers de celulosa). Las cuales, podrían utilizarse como reforzantes en matrices poliméricas o en la elaboración de nanocompositos o biopelículas, brindándoles mejores propiedades mecánicas.

## **VI. Objetivos y Metas**

### **VI. 1. Objetivo general**

Obtener nanowhiskers de celulosa y caracterizar térmica, morfológica, estructural y reológicamente.

### **VI. 2. Objetivos específicos**

1. Obtener celulosa a partir del raquis de plátano.
2. Establecer el método el pretratamiento y blanqueado para la celulosa obtenida.
3. Establecer un método químico-físico para la obtención de nanowhiskers de celulosa.
4. Caracterizar morfológica y estructuralmente.
5. Caracterizar térmicamente.
6. Caracterizar reológicamente.

### **VI. 3. Metas**

1. Obtener las nanopartículas de celulosa (nanowhiskers).
2. Identificar la morfología y estructura de los nanowhiskers a través de la caracterización térmica, morfológica, estructural y reológica.

## VII. Materiales y Métodos

### VII. 1. Materiales

Raquis de plátano macho  
Propela de polipropileno  
Matraz balón de tres cuellos de 100 mL  
Termómetro de mercurio (200 °C)  
Mezcladora (IKA RW20)  
Mantilla de calentamiento (EVELSA)  
Tamiz malla (400 US)  
Vaso de precipitado de 140 mL  
Matraz Erlenmeyer de 500 mL  
Sistema de filtración de 45 µm ( marca: Nalgen, modelo: 06730-45)

### VII. 2. Reactivos

Reactivo	Marca	CAS
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Meyer	7664-93-9
Ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> *H <sub>2</sub> O)	Meyer	5949-29-1
Hidróxido de sodio (NaOH)	Meyer	1310-73-2
Peróxido de hidrógeno	Golden Bell	31530

### VII. 3. Metodología

#### VII. 3. 1. Obtención de la materia prima

Se obtuvieron los raquis de plátano macho (*Musa paradisiaca* L) en la Finca Mundo Nuevo ubicada en el municipio San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. Los raquis fueron trasladados al Taller de Alimentos de la Universidad del Papaloapan, en donde se realizó el proceso de extracción de las nanopartículas de celulosa.

### **VII. 3. 2. Pretratamiento de las fibras**

Se cortó el raquis de plátano de manera vertical, con dimensiones de 10 cm de largo, 5 cm de ancho y un grosor aproximado de 0.5 cm. Se sumergió en una solución de ácido cítrico al 3% durante 30 min, después se dejó escurrir y se puso a secar en un horno (marca: BINDER GmbH, modelo: FD 115), a una temperatura de 60°C por 24 h. Una vez seco el raquis, se trituraron en una licuadora doméstica (marca Osterizer Blender) durante 1 min. Se guardaron las fibras en botes con tapa hermética y se almacenaron hasta su posterior uso.

### **VII. 3. 3. Acondicionamiento de las fibras**

Se pesaron 5 g de fibra de del raquis de plátano y se depositaron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, posteriormente se añadieron 250 mL de agua destilada y se sometió a un proceso de acondicionamiento con temperatura (121°C) y presión (15 psi) durante 15 min. Una vez atemperadas las fibras se licuaron durante 1 min en una licuadora doméstica (marca Osterizer Blender), posteriormente se filtró la fibra y se lavó con agua destilada hasta que el sobrenadante fue lo más traslucido posible.

### **VII. 3. 4. Blanqueado de las fibras**

Se dispersaron las fibras acondicionadas en un matraz balón de tres cuellos con capacidad de 1 L, al cual se le agregó una mezcla de NaOH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a una concentración de 5% p/v y 11% v/v respectivamente) a una relación 1:1, con un tiempo de reacción de 24 h y temperatura de 65° C con agitación constante. Una vez que se blanquearon las fibras, se lavaron con agua destilada hasta tener un pH=7 (neutro).

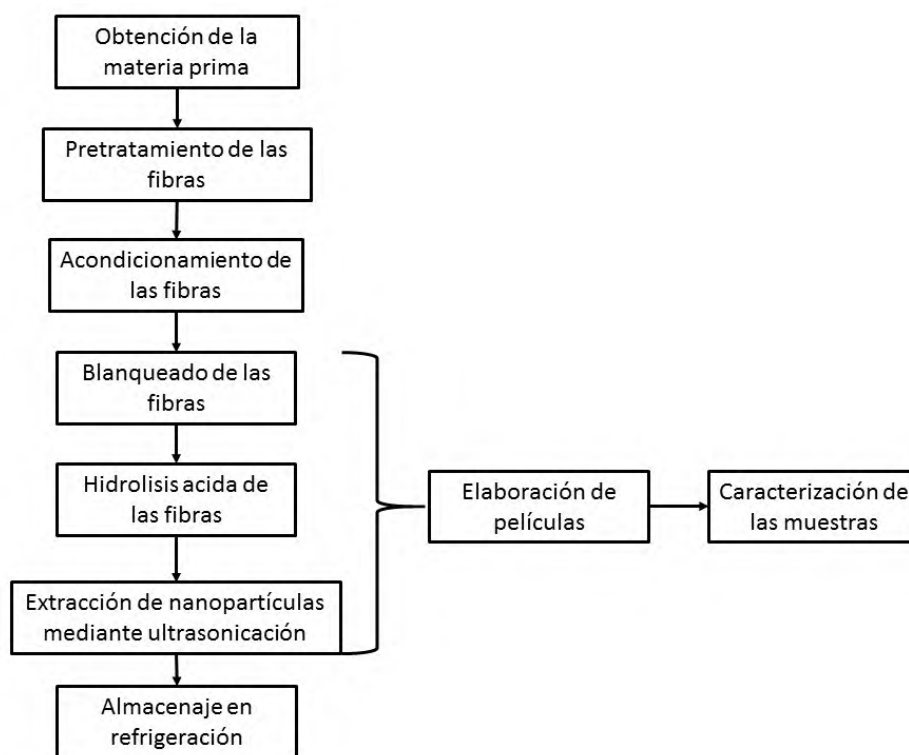
### **VII. 3. 5. Hidrolisis ácida de las fibras**

Las fibras blancas se dispersaron en el matraz balón, se le agregaron 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6M), se dejó reaccionar con agitación constante durante 3 h y a una temperatura de 65 °C.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se agregaron 500 mL de agua destilada fría para detener la reacción. Posteriormente, el exceso de ácido sulfúrico se retiró de la suspensión resultante por medio de lavados con agua destilada, de esta forma los grupos sulfatos que no reaccionaron fueron removidos hasta alcanzar un pH= 7.

### VII. 3. 6. Extracción de nanopartículas (nanowhiskers) de celulosa mediante ultrasonido

La suspensión neutra de celulosa se colocó en un vaso de precipitado en una relación 1:2.5 de celulosa/agua y se sometió a un proceso de ultrasonificación por 40 min, en un equipo ultrasónico de la casa comercial de la Hielscher modelo UP200St-TD, con un sonotrodo de titanio con punta de 7 mm. Al finalizar el tiempo de sonicación, se obtuvo una suspensión translúcida, la cual se almacenó en refrigeración. En la figura5, se detalla de forma gráfica y resumida la metodología para la extracción de celulosa.



**Figura5.**Esquema general de la metodología para la extracción de nanowhiskers de celulosa.

Para llevar a cabo la caracterización de la celulosa, se elaboraron películas de cada uno de los pasos de la extracción de celulosa, las cuales se etiquetaron según el paso en que se tomó la muestra, quedando de la siguiente forma: celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC); las cuales se utilizaron para realzar los análisis de IR, DRX, TGA, DSC y SEM.

## **VII. 4. Caracterización**

### **VII. 4. 1. Distribución del tamaño de partícula (DTP)**

Esta técnica se utilizó para determinar el tamaño predominante en las partículas de celulosa obtenidas después del proceso de ultrasonicación. La distribución del tamaño de partícula se determinó a temperatura ambiente utilizando un Analizador de Difracción Laser Malvern Master Sizer (Malvern Instrument, Ltd.) con una celda de Fourier (0.02 a 200  $\mu\text{m}$ ) y una unidad de dispersión de muestra de volumen pequeño (SVSDU) con una capacidad de 50 a 120  $\mu\text{L}$ .

### **VII. 4. 2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Esta técnica se utilizó para comprobar la obtención de nanowhiskers de celulosa, mediante los cambios de las bandas características de absorción debido a la ruptura o degradación de las cadenas poliméricas de las fibras de celulosa. El análisis de FTIR se llevó a cabo en un espectrofotómetro e interferómetro con reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) marca DYNASCAN spectrum 100, Perkin Elmer, los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , en un rango de 4000-515  $\text{cm}^{-1}$  y un total de 20 barridos por muestra.

### **VII. 4. 3. Difracción de rayos-X (DRX)**

Esta técnica se utilizó para comprobar los cambios en la organización de la estructura cristalina de la celulosa, identificando los picos característicos en  $2\theta$  para la región amorfa

y cristalina, así como para identificar el tipo de polimorfo que presentó la celulosa. Los nanowhiskers fueron analizados con un difractómetro de rayos-X marca BrukerAxs, modelo D8 Advance, con un generador de radiación de Cu-K $\alpha$  con filtro de Ni y rejilla de 2 mm, se corrieron las muestras en  $2\theta$  de 5 a 55° con una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV.

Se determinó el porcentaje de cristalinidad mediante la siguiente fórmula:

$$\%C = \frac{ACD}{ATD} \times 100$$

Donde:

ATD= Área total dispersa

ACD= Área cristalina dispersa

#### **VII. 4. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Mediante esta técnica se evaluaron los cambios durante la descomposición térmica de los nanowhiskers de celulosa, determinando así su comportamiento a la estabilidad térmica. Se utilizó un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer. Se pesaron muestras de  $10 \pm 0.5$  mg y se sometieron a un calentamiento de 30 a 700°C, a una velocidad de 10 °C/min, bajo una atmosfera inerte de nitrógeno, con un flujo de 20 ml/min.

#### **VII. 4. 5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Las propiedades térmicas de los nanowhiskers de celulosa, como temperatura y entalpía de fusión se evaluaron con un calorímetro de barrido diferencial (TA Instrument, model 2010) calibrado previamente con indio. Se pesaron 2 mg de nanowhiskers de celulosa en una charola de aluminio. Posteriormente, se sometió la charola a un programa de calentamiento de 20 a 400°C con una velocidad de calentamiento de 10° C/min. Se utilizó una charola de aluminio vacía como referencia.

#### **VII. 4. 6. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Esta técnica se utilizó para obtener información referente a la morfología de la superficie de los nanowhiskers de celulosa, a escala micrométrica y nanométrica. En donde las áreas oscuras representan las zonas de baja conductividad y las áreas blancas las zonas rugosas y relieves superficiales. Para el estudio de microscopia electrónica de barrido (SEM), se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI Helios NanoLab 600 Dual-Beam. Previamente, las muestras se depositaron sobre una cinta de carbono, la cual fue recubierta con una delgada capa de oro de 30 nm de espesor depositada al vacío ( $10^{-5}$  Torr).

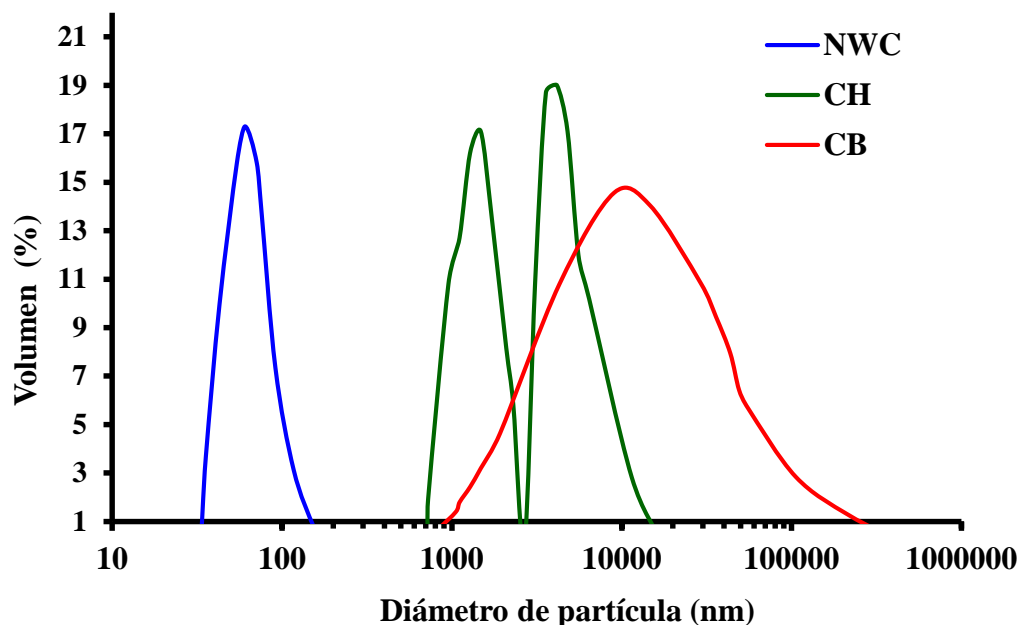
#### **VII. 4. 7. Reología**

Las mediciones reológicas fueron realizadas utilizando un instrumento de esfuerzo controlado (AR-1500ex, TA Instruments, USA) equipado con una geometría de platos paralelos de acrílico ( $d=50$  mm), controlando la temperatura a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y el GAP utilizado fue de 1 mm. Se utilizó un sistema peltier para cubrir la muestra y evitar la evaporación del agua durante las mediciones. Antes de cada medición, las muestras se dejaron reposar durante 5-10 min (Benhamou *et al.*, 2014).

## VIII. Resultados y Discusión

### VIII. 1. Distribución del tamaño de partícula

En la figura 6 se pueden apreciar las distribuciones de tamaño de partícula para la CB, CH y NWC. Los nanowhiskers obtenidos a partir del raquis de plátano presentaron una distribución promedio de partícula de 60 nm con una distribución unimodal bien definida en comparación con su contraparte la CB la cual presentó una distribución unimodal muy amplia con tamaño promedio de 14700 nm. Estos resultados coinciden con los encontrados en SEM en donde se observó la misma tendencia nanofibras finas en NWC y microfibras más grandes para CH. Un comportamiento muy similar observó Tibolla *et al.*, (2014), en nanofibras obtenidas a partir de cáscara de plátano con un tamaño de partícula (10.9–7.6 nm) menor al encontrado en esta investigación. Estas diferencias son debidas principalmente a la accesibilidad de la fuente, método y tiempo de hidrólisis utilizados durante el proceso de obtención de las NFC.



**Figura 6.** Distribución de tamaño de partícula para la celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).

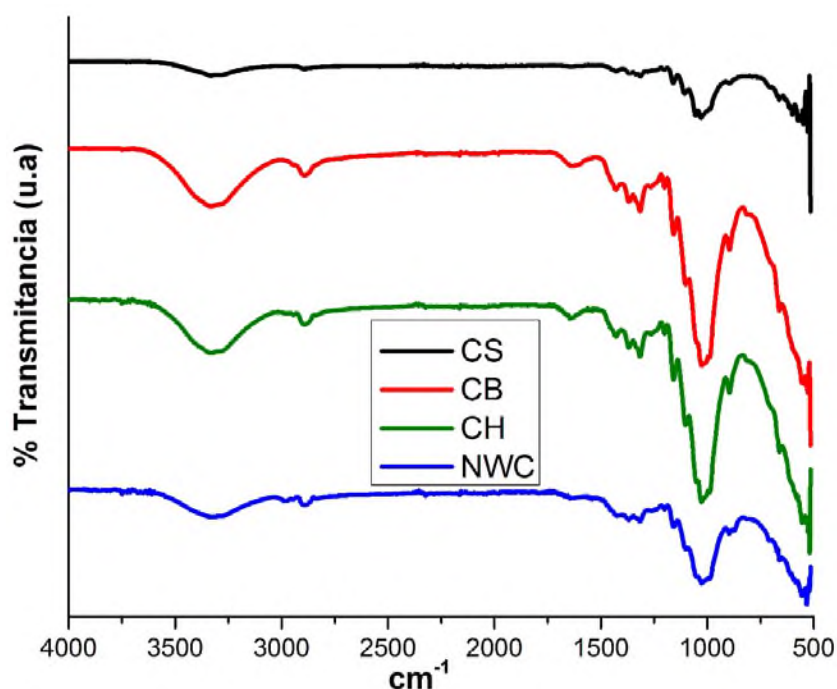
Después del proceso de hidrólisis ácida las microfibras de celulosa presentaron un comportamiento muy diferente al que presentan las dos muestras anteriores (CB y NWC), observándose una distribución bimodal con un tamaño promedio de 1280 a 4150 nm respectivamente. El pico que presentó la CB fue ligeramente más bajo en comparación con la CH y NWC. Esto significa que el proceso de degradación fue más agresivo sobre las zonas amorfas y parcialmente sobre las zonas cristalinas de las microfibras de celulosa durante el proceso de hidrólisis. Sin embargo, durante el proceso de sonicación la degradación de zonas amorfas y cristalinas fue mayor, generando con ello cadenas más cortas. Este resultado coincide con el análisis de DRX (Figura 8) en donde se observó una disminución importante del tamaño de partícula y un porcentaje de cristalinidad más alto con disminución de la intensidad en los picos característicos para los NWC en comparación con la CB y CH.

Li *et al.*, (2009), reportaron un tamaño de partícula para nanowhiskers de celulosa de 20 a 40 nm aislados a partir de los residuos lignocelulósicos de cultivos de moras (mulberry). Hassan *et al.*, (2011) observó que el tratamiento químico en bagazo de caña para la obtención de NFC dio lugar a nanocompositos con menor resistencia mecánica, esto probablemente como resultado de la generación de cadenas más cortas de nanopartículas (11–30 nm). Recientemente Zaini *et al.*, (2013) reportaron un tamaño de partícula de 3 y 100-500 nm para nanowhiskers aislados a partir de fibras de kenaf por hidrólisis con ácida con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico respectivamente.

Estos resultados son relevantes para tomar en cuenta sus aplicaciones, por ejemplo si las nanopartículas son utilizadas como agentes reforzantes en matrices poliméricas, es importante conocer como el proceso de obtención puede afectar sus características fisicoquímicas, estructurales, morfológicas y reológicas, con esto se podrán entender los resultados posibles en las pruebas de propiedades mecánicas y de esta forma poder establecer su aplicación específica.

## VIII. 2. Espectroscopia infrarroja

Los materiales lignocelulósicos están compuestos principalmente por alcanos, esteres, aromáticos, cetonas, y alcoholes, con diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno. Por lo cual, todas las muestras analizadas presentan dos regiones principales de absorción. La primera se encuentra a bajas longitudes de onda en el rango comprendido de 700-1800  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la segunda se encuentra a altas longitudes de onda entre 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  (Adel *et al.*, 2010).



**Figura 7.** Espectros de FTIR para las muestras de celulosa sigma (CS), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).

La Figura 7, muestra los espectros obtenidos de las muestras de celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH), nanowhiskers de celulosa (NWC) y celulosa comercial de Sigma (CS). En estos se puede apreciar la banda característica que corresponden a las vibraciones de los grupos O-H alrededor de 3581  $\text{cm}^{-1}$  y 3050  $\text{cm}^{-1}$  (Zuluaga *et al.*, 2009; Adel *et al.*, 2010), la cual fue observada en todas las muestras. Sin embargo, su intensidad disminuye después de cada tratamiento químico y físico, siendo más notable su disminución después

del tratamiento realizado con ultrasonido, a partir del cual se obtuvieron los NWC. Esta última muestra se asemeja mucho al patrón que presenta la celulosa de tipo comercial CS.

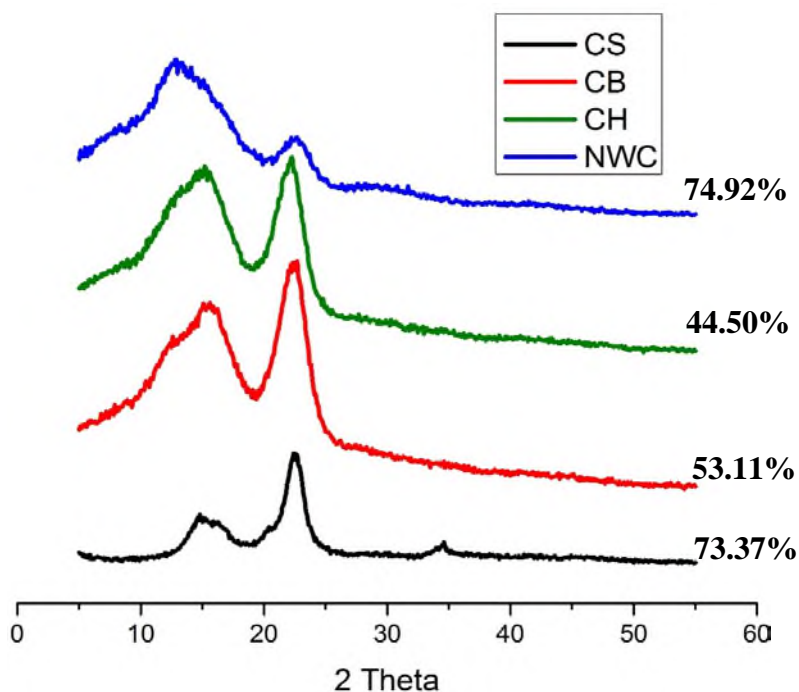
Las bandas de absorción observadas a  $2893\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen a la vibración de estrechamiento de los grupos C-H en la lignina las cuales solo son parcialmente eliminadas después de cada uno de los tratamientos químicos para CB y CH y del sonicado para NWC (Sun *et al.*, 2004; Gañán *et al.*, 2004; Zuluaga *et al.*, 2009). La región de la huella dactilar comprendida entre  $1700\text{-}870\text{ cm}^{-1}$  característica de las fibras celulósicas, la cual está íntimamente relacionada con la estructura de la fibra y permite la identificación de la mayor parte de los cambios estructurales de la celulosa después de cada uno de los tratamientos. En esta región encontramos las bandas comprendidas entre  $1717\text{ cm}^{-1}$  y  $1575\text{ cm}^{-1}$  en las cuales se representan las vibraciones de los grupos acetilos y éster urónicos de la hemicelulosa o éster enlazado de grupos carboxílico de los ácidos ferúlico y p-cúmarico de la lignina, las cuales disminuyen significativamente en cada tratamiento al que fue sometida la celulosa (Zuluaga *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2002; Sun *et al.*, 2005). En esta región también las intensidades de las bandas disminuyen considerablemente para los NWC en comparación con las demás muestras (CB y CH) y se ajusta así al patrón de señales que presenta la CS.

Por otro lado las bandas observadas en el rango de  $1495\text{-}1216\text{ cm}^{-1}$  pueden ser atribuidas a las vibraciones del esqueleto aromático asociado a la lignina (Sun *et al.*, 2004; Adel *et al.*, 2010), la cual va disminuyendo notablemente después de cada tratamiento al que fue sometido la muestra, esto indica la remoción parcial de lignina. El pico a  $1199\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al desdoblamiento del O-H, la absorbancia presentada a  $1159\text{ cm}^{-1}$  denota las vibraciones del esqueleto de C-C y C-O. El pico a  $1261\text{ cm}^{-1}$  es indicativo del enlace OH de la celulosa en el plano. La banda de absorción a  $1100\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con el estrechamiento del puente antisimétrico para C-O y el de  $1054\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuido al desdoblamiento del  $\text{CH}_2$ . Las vibraciones para C-O-C del esqueleto del anillo de la piranosa se observa en la región de  $1028\text{-}988\text{ cm}^{-1}$ . El pico observado alrededor de  $896\text{ cm}^{-1}$  es originado por los enlaces entre las unidades glucosa y los enlaces  $\beta$ -glucosídicos en la celulosa.

### VIII. 3. Difracción de rayos X

El análisis de DRX; se realizó con la finalidad de conocer el patrón de difracción y el porcentaje de cristalinidad de las muestras durante las etapas claves del proceso de obtención de NWC, comparándolas con un estándar comercial de celulosa con la finalidad de poder comparar las formas polimórficas de las muestra.

En la Figura 8, se presentan los difractogramas de cada una de las muestras analizadas (CS, CB, CH y NWC). La CS presento picos bien definidos en el ángulo  $2\theta=14^\circ$ ,  $22^\circ$  y  $34^\circ$ , los cuales, son característicos del patrón de difracción correspondiente al polimorfo tipo I de la celulosa (Bondenso *et al.*, 2006). En el difractograma de NWC se puede apreciar la disminución de la intensidad del picos en  $2\theta = 22^\circ$  y el aumento de la intensidad del pico en  $2\theta = 14^\circ$ , lo cual se atribuye al rompimiento de las MFC durante el proceso de ultrasonido para generar los NWC.



**Figura 8.** Difractogramas obtenidos de las muestras celulosa sigma (CS), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).

La cristalinidad de las muestras también fue significativamente diferente en cada uno de los tratamientos, presentándose porcentajes de cristalinidad para CB = 53%, CH = 44.50%, NWC = 74.92% y CS = 73.37%. Estas diferencias pueden ser debidas al proceso de hidrólisis y principalmente al proceso de sonicación, ya que la celulosa hidrolizada fue reducida a tamaño micrométrico y cuando fue aplicado el proceso de sonicación estas fueron depolimerizadas hasta un tamaño con dimensiones nanométricas. Este comportamiento está directamente relacionado al proceso de cavitación generado en el medio contenedor de las fibras, en donde se propició la generación de flujos turbulentos y fuerzas de alto impacto, debido a la formación, crecimiento e implosión de micro burbujas de gas resultantes de la interacción del sonido con la moléculas de agua, causando el aumento de temperatura y la presión, ocasionando con ello un aumento en la fricción y choque entre las fibras de celulosa, de esta forma la depolimerización de las microfibras de celulosa se vió más que evidente, dando paso a la generación de nanocristales de celulosa, lo que puede estar relacionado con la disminución y aumento de los picos en  $2\theta = 22^\circ$  y  $2\theta = 14^\circ$  y también corroborado por el aumento en el porcentaje de cristalinidad, el cual fue más alto para el caso de los NWC.

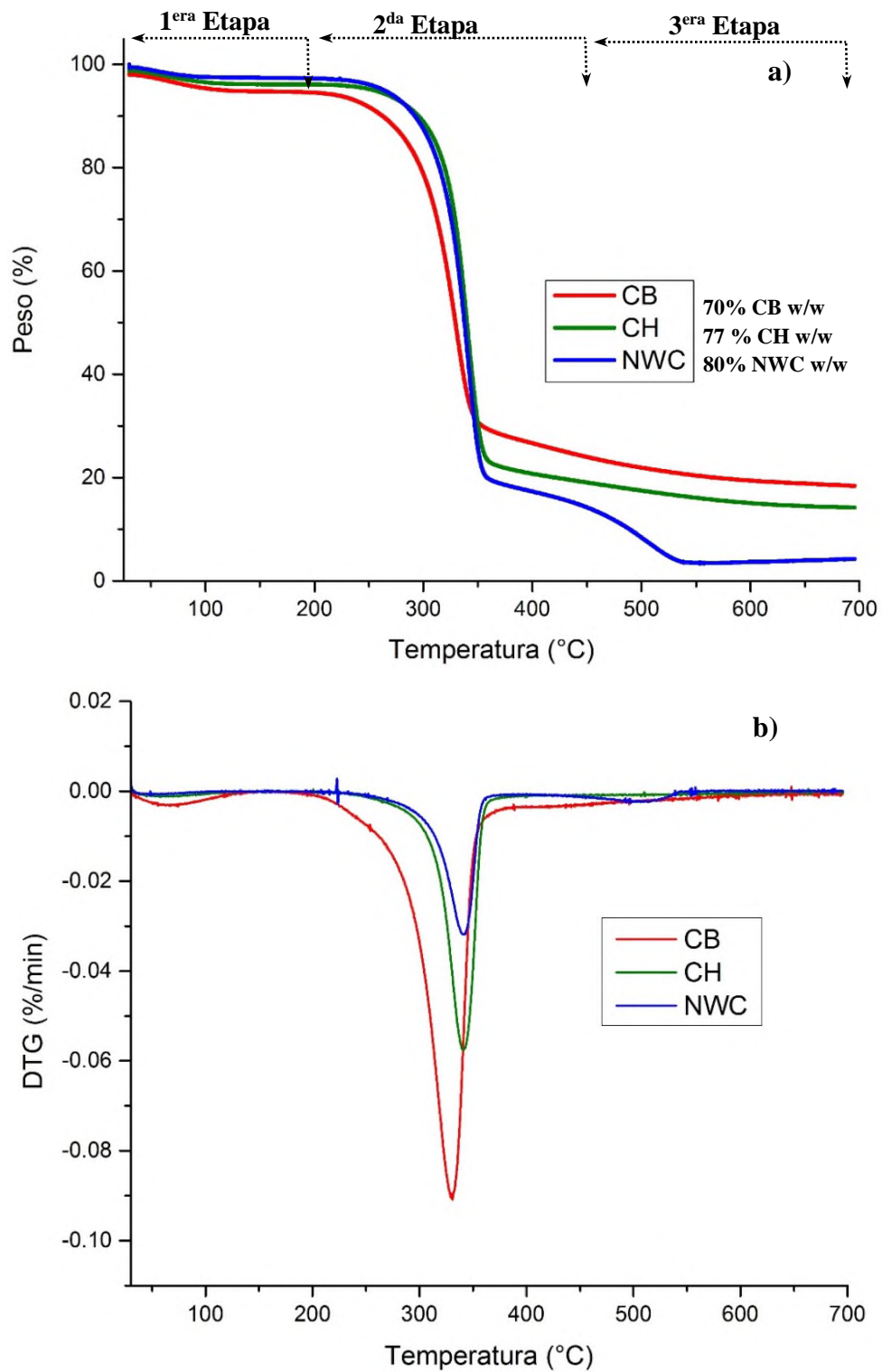
Por otro lado este valor de cristalinidad es muy parecido al valor que presenta la microcelulosa cristalina comercial sigma y el patrón de difracción es muy diferente al observado en nanopartículas de celulosa obtenidas a partir de otras fuentes como son las fibras de kenaf, sisal, bagazo de caña de azúcar, algodón, madera, paja, tunicatos, bacteriocelulosa entre otras fuentes más. Zaini *et al.*, (2013) extrajeron whiskers de celulosa a partir de fibra de kenaf, reportaron un porcentaje de cristalinidad inicial del 67%, el cual se vió incrementado a un 77% después del proceso de blanqueado, este incremento lo atribuyeron a la pérdida de la hemicelulosa; posteriormente se observó una disminución de la cristalinidad a un 72% de los whiskers obtenidos después de la hidrólisis ácida, dicha disminución es debido a la concentración del ácido, el tiempo de reacción y la temperatura, indicando que esto también es debido a que el  $H_2SO_4$  ataca la región cristalina de los whiskers, mostrado un patrón de difracción correspondiente al polimorfo tipo I de la celulosa. Li *et al.*, (2015) utilizaron nanofibras de celulosa comercial para la extracción de nanocristales de celulosa, reportaron un incremento en la cristalinidad del 70.5 a 71.7%

después de la hidrólisis ácida con  $H_2SO_4$  al 64% en peso. Mostrando un patrón de difracción característico del polimorfo tipo I de la celulosa, lo cual puede ser un aspecto interesante para la aplicación de este tipo de materiales.

#### **VIII. 4. Análisis termo gravimétrico (TGA)**

El estudio del análisis térmico involucra la pérdida de peso en función de la temperatura y se utilizó para evaluar el efecto que tiene el proceso de obtención de NWC con respecto a su estabilidad térmica. En la Figura 9 se muestran las curvas termogravimétricas (TGA) y su derivada (DTG) correspondiente a la estabilidad térmica y degradación de CB, CH y NWC. Se puede observar que las tres muestras (CB, CH y NWC) presentan una pérdida en peso (primera zona) alrededor de los 50 a 100°C (Figura 9a), la cual es más intensa en el caso de CB y menos intensa para CH y NWC, esto fue corroborado con la DTG (Figura 9b) en donde se puede apreciar esta misma tendencia para la CB, este fenómeno corresponde a la pérdida o evaporación del agua presente en la muestra.

La mayor pérdida en peso para las tres muestras (CB 70%, CH 77% y NWC 80%) fue observada en un intervalo de temperatura que va de 200 a 350°C (ver Figura 9a), la cual corresponde a la segunda transición. Esta pérdida de peso es debida al proceso de degradación de la celulosa, durante el cual se pueden observar varios procesos concurrentes como lo son: depolimerización, deshidratación y descomposición de las unidades glucosídicas (Martins *et al.*, 2014). Esto puede observarse con mayor claridad en la DTG (Figura 9b) en donde los NWC tienen una mayor pérdida de peso en comparación con CB y CH, esto puede ser debido a que son fibras más pequeñas con mayor estabilidad, las cuales pudieran estar difundiendo con mayor facilidad el calor. Lu *et al.*, (2010) y Pracella *et al.*, (2014) observaron un comportamiento parecido, mayor estabilidad térmica con respecto a esta pérdida de peso para nanocristales de celulosa (NCC) obtenidos a partir de celulosa microcristalina comercial. Sin embargo, la pérdida en peso y temperatura máxima para la degradación de los NCC fue menor (40% y 300 °C) en comparación al encontrado en esta investigación (80% y 340 °C) para los NWC para esta etapa característica.



**Figura 9.** Termograma de a) la TG y b) las derivada de la perdida en peso de celulosa sigma (CS), celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).

Una tercera zona de pérdida de peso fue observada de 430 a 540 °C (Figura 9 a y b) la cual corresponde a la oxidación y descomposición de los residuos carbonizados y formación de gases de bajo peso molecular (Martins *et al.*, 2014). Algunos investigadores relacionan esta transición a la presencia de grupos sulfato, los cuales generan residuos de carbón, dando lugar a la temperatura inicial de degradación (Martins *et al.*, 2014). La tercera zona de degradación solo fue observada en los NWC, se puede observar una tercera transición, la cual tiene una temperatura de degradación inicial de 431 °C y un máximo de degradación a los 514 °C, lo que indica que el tamaño nanométrico de la muestra de NWC no es del todo homogéneo. Los resultados obtenidos de la  $T_{deg}$  muestran cambios significativos en tres etapas de degradación distintas, de acuerdo a los termogramas, aun cuando la temperatura del pico máximo aparenta ser la misma para las tres muestras, su intensidad o área bajo la curva difieren significativamente. Esto indica que la temperatura de descomposición general para las tres muestras varía en un intervalo de temperatura muy pequeño. En la Figura 14b se puede apreciar más detalladamente el valor de la temperatura de inicio ( $T_{ini}$ ) y la temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de degradación de cada una de las muestras (CB y CH y NWC), los cuales se muestran en la tabla 5. En esta tabla se puede ver que de acuerdo a la disminución del tamaño de partícula entre cada tratamiento (blanqueado, hidrolisis y sonicación), la temperatura de degradación aumentó de 330 a 340 °C. Habiendo una diferencia de 9°C entre las fibras de celulosa obtenidas durante el proceso de blanqueado, microfibras celulosa obtenidas de la hidrolisis durante el proceso de hidrólisis y una diferencia muy pequeña ( 1°C) entre CH y NWC.

**Tabla 5.** Temperatura inicial ( $T_{ini}$ ) y temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de degradación de la celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC)\*.

Muestra	$T_{ini}$	$T_{max}$
CB	210 ±0.048 <sup>a</sup>	330 ±0.052 <sup>a</sup>
CH	274 ±0.052 <sup>b</sup>	339 ±0.047 <sup>b</sup>
NWC	280 ±0.058 <sup>b</sup>	340 ±0.053 <sup>b</sup>

\*Promedio de tres repeticiones ± desviación estándar.

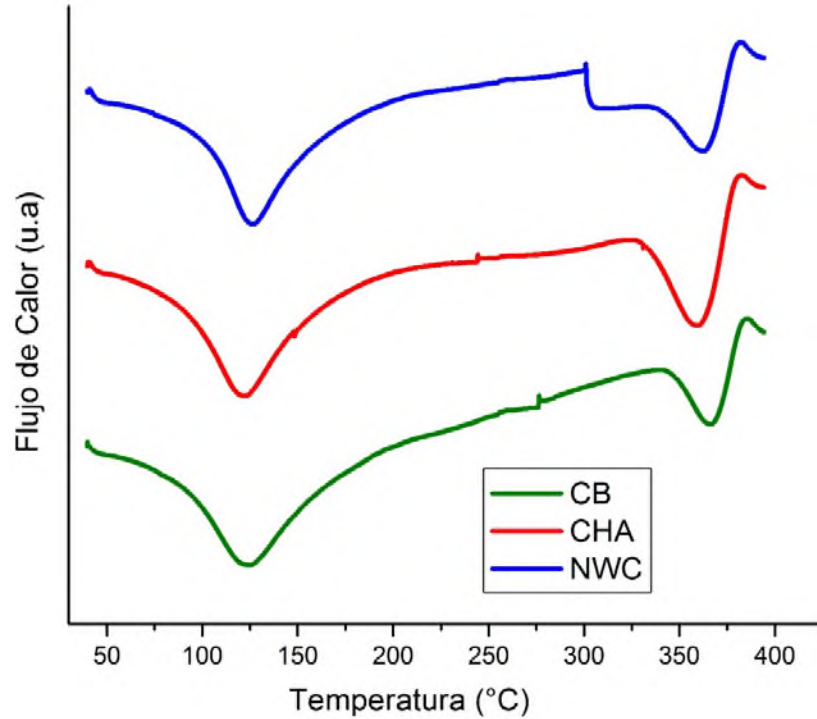
Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas  $p < 0.05$ .

Wang *et al.*, (2013) elaboraron bionanocompositos transparentes de poli (propileno carbonato) (PPC) y nanowhiskers de celulosa (NWC), los cuales exhibieron un comportamiento térmico similar al de los nanowhiskers extraídos en el presente trabajo. Ellos prepararon compositos con diferentes concentraciones (0, 1, 3, 5, 7 y 10%) de NWC y compararon frente a los NWC solo. Los resultados de la TG al igual que en nuestro caso presentaron tres zonas de degradación, en las cuales la segunda zona correspondiente al pico máximo de degradación se observan aparentemente iguales, por lo que se recurrió a elaborar la DTG, donde obtuvieron para NWC una  $T_{ini}=318^{\circ}\text{C}$  y una  $T_{max}=351^{\circ}\text{C}$ , mientras que el composito de PPC y 5% de NWC fue el que presentó mejores propiedades térmicas.

Zaini *et al.*,(2013) aislaron y caracterizaron whiskers de celulosa a partir de fibras de kenaf, utilizando un pretratamiento con NaOH e hidrólisis ácida utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HCl. Las fibras tratadas con NaOH mostraron un  $T_{max}=368^{\circ}\text{C}$ , mientras que las fibras blanqueadas y los NWC extraídos con HCl mostraron una  $T_{max}$  de  $346^{\circ}\text{C}$  y  $358^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Por otra parte, los NWC extraídos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraron dos zonas de pérdida de peso a  $229$  y  $317^{\circ}\text{C}$ , debido a que los grupos sulfatos introducidos en la superficie de la celulosa causaron inestabilidad térmica, por esta misma razón, los NWC de HCl presentaron una mayor estabilidad térmica que los de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **VIII. 5. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

En la figura 10, se muestran los termogramas de DSC para las muestras CB, CH y NWC, los cuales nos proporcionan información sobre la temperatura inicial de transición ( $T_d$ ) de las muestras así como las condiciones de temperatura ( $T_{dmax}$ ) y flujo de calor máximo por unidad de masa ( $Q_{dmax}$ ), correspondientes al máximo de las transiciones de la pérdida en peso de cada una de las muestras. Para las tres muestras, la primera transición se presenta alrededor de los  $125^{\circ}\text{C}$ , el cual es un pico endotérmico, correspondiente a la absorción de energía del proceso de desorción de agua, debido al carácter higroscópico de la celulosa.



**Figura 10.** Termogramas de DSC de las muestras celulosa blanqueada (CB), celulosa hidrolizada (CH) y nanowhiskers de celulosa (NWC).

Los resultados obtenidos indican que los NWC es la que presenta transiciones térmicas superiores, con una temperatura de transición inicial de 299°C, superior a las de CB de 275°C y CH de 230°C. Este comportamiento puede relacionarse con el grado de cristalinidad y orientación de las fibras de celulosa, ya que un aumento de estas propiedades incrementa la resistencia térmica. El mayor grado de orientación molecular de las fibras de CH con respecto a CB mejora el comportamiento térmico de CH. Los valores del flujo máximo de calor corroboran el mismo comportamiento, con un mayor desprendimiento de calor para la CB debido a que su estructura, menos cristalina y ordenada, facilita el proceso de degradación térmica.

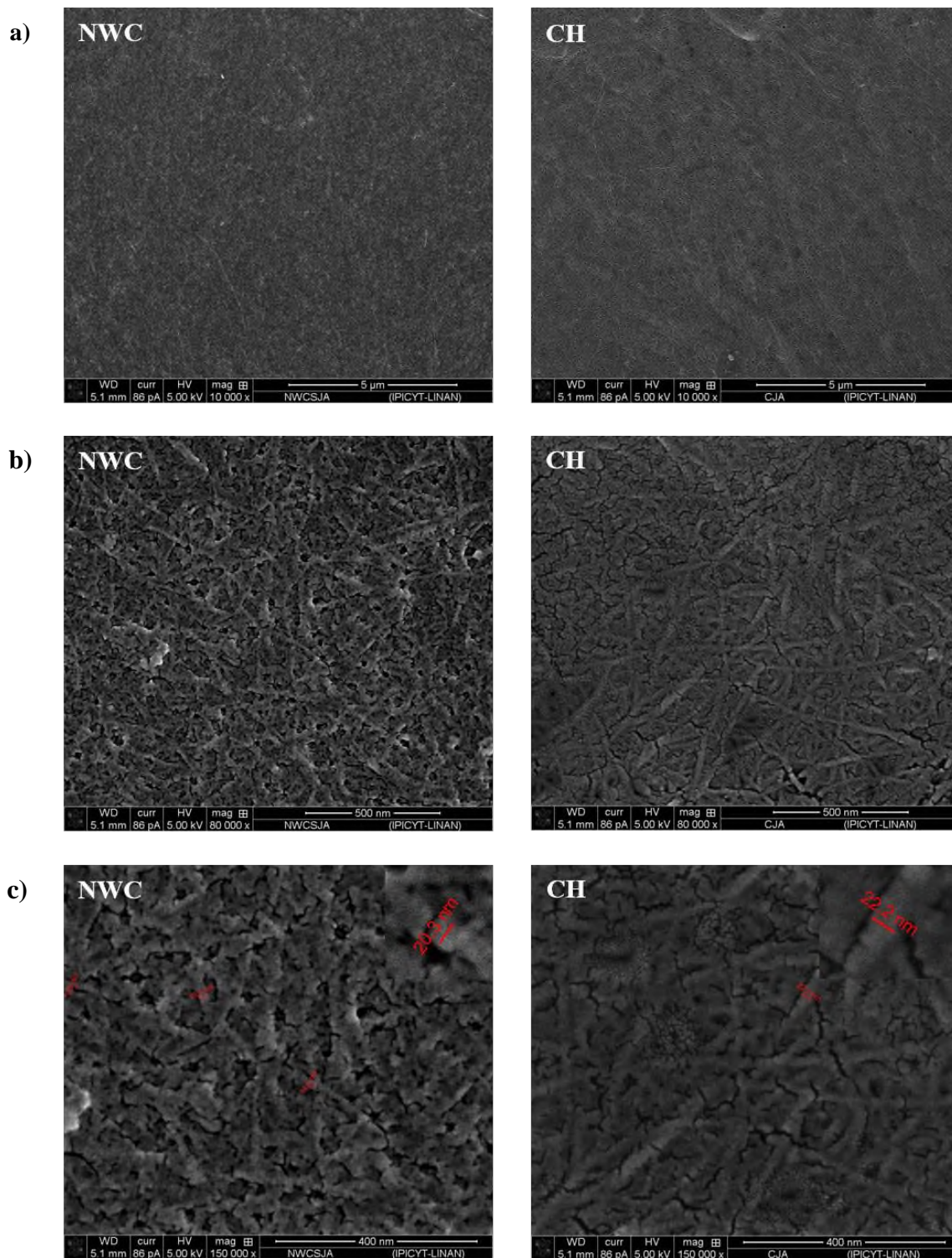
### VIII. 6. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 11, se presentan las microfotografías de SEM de las muestras CH y NWC a diferentes resoluciones (10,000x, 80,000x y 150,000x). En la figura 11a (resolución de 10000x), se puede observar que ambas muestras presentan diferencias en su morfología,

grosor(determinados mediante el software del microscopio) y distribución. Los NWC presentaron una longitud más pequeña (40 a 120 nm, según los datos obtenidos por DTP) y una dispersión más homogénea, mientras que para CH se observaron fibras con una longitud más grande (700 a 1800 nm, de acuerdo en DTP) y una dispersión menos homogénea, lo cual propicio que se pudieran observar algunos espacios o huecos entre las microfibras de celulosa. En la figura 11b (resolución de 80000x), se pudo apreciar con mayor claridad la diferencia entre las muestras analizadas, los NWC presentaron fibras con una longitud más corta e interrumpida con un grosor irregular en comparación con las de CH, las cuales presentaron microfibras más largas con un tamaño y grosor mayor.

Esto fue corroborado al incrementar la resolución de imagen hasta 150000x (Figura 11c), en la cual se aprecia con mayor claridad que las fibras de NWC presentan un grosor promedio menor (9.8 a 22.3 nm) en comparación con la CH, la cual presenta un grosor mayor (22.2 a 40 nm). Las diferencias presentadas entre CH y NWC, son debidas al efecto de la sonicación, lo cual ocasionó el rompimiento y degradación de las microfibras de celulosa (MFC) desde un tamaño micrométrico a uno nanométrico.

De forma general, las imágenes obtenidas nos confirman que las condiciones generadas por el efecto de cavitación, producido durante el proceso de ultrasonicación, permitió obtener partículas de celulosa de un tamaño nanométrico y con un tamaño más homogéneo. Estos resultados son similares a los obtenidos por Siqueira *et al.*, (2009), el cual se reportó un diámetro promedio de  $52 \pm 15$  nm en nanopartículas de celulosa obtenidas a partir de fibras de sisal, ellos reportaron también diferencias en la dispersión y grosor de las fibras. Sin embargo, las imágenes presentadas en este estudio son menos homogéneas en comparación con las obtenidas en este trabajo. Esto representa una ventaja, debido a que el método empleado puede brindar longitudes de fibra más cortas y más homogénea. Bilbao-Sainz *et al.*, (2011), obtuvieron nanopartículas de celulosa a partir de pulpa de madera de eucalipto, mediante microfluidización y reportaron nanopartículas de celulosa con grosor de  $29 \pm 9$  nm y longitud de  $301 \pm 67$  nm con una dispersión homogénea.



**Figura 11.** Micrografías de SEM de nanowhiskers de celulosa (NWC) y microfibras de celulosa hidrolizada (CH) a diferentes escalas de resolución: a) 10000x, b) 80000x y c) 150000x.

Lu *et al.*, (2012), aislaron nanopartículas a partir de cascarilla de arroz utilizando hidrólisis ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 65%) y sonicación, reportando fibras con un diámetro promedio de  $4.5 \pm 1.3 \mu\text{m}$ . Por otro lado, Yu *et al.*, (2012), reportaron nanopartículas de celulosa obtenidas a partir de celulosa microcristalina (comercial) mediante hidrólisis ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%) con un grosor de 20 nm y una longitud de 230 nm.

Todos estos trabajos ponen de manifiesto que la fuente para obtención de celulosa puede repercutir en los procesos de obtención de la misma y por consiguiente también en el proceso para la obtención de nanopartículas y su morfología, debido a la accesibilidad de la fuente del residuo lignocelulósico por la presencia de algún otro componente como; azúcares, cantidad de lignina y silicio.

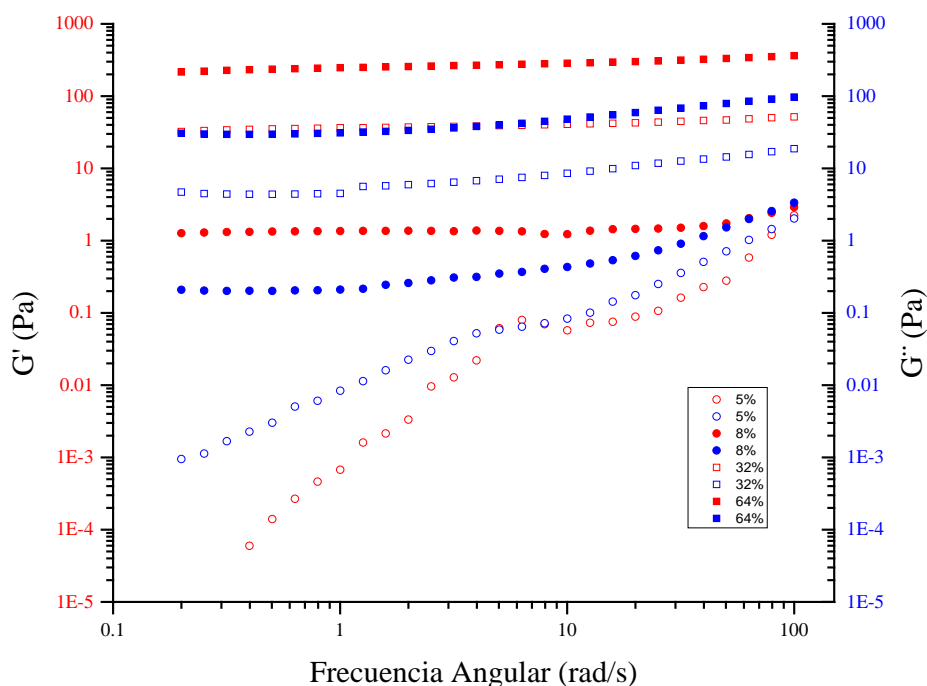
### **VIII. 7. Comportamiento reológico de las suspensiones de NWC**

En la Figura 12 se muestran los resultados del análisis reológico dinámico en el cual puede ser apreciado el módulo elástico ( $G''$ ) y el módulo viscosos ( $G'$ ) en función de las diferentes concentraciones (5, 8, 32 y 64 p/p) de NWC. La suspensión al 5% NWC exhiben valores de módulo de almacenamiento (elástico) mayor al módulo de pérdida (viscoso) dentro de la gama de la frecuencia angular medida. Lo cual indica que  $G'$  y  $G''$  son ligeramente dependiente de la frecuencia angular, evidenciando un comportamiento similar al de un gel. La naturaleza de las dos fases de la suspensión (nanofibras-agua) fue evidente ya que la sedimentación se produjo rápidamente para la suspensión al 5% de NWC.

Para las suspensiones de NWC del 8 al 64%, el módulo elástico disminuye con el aumento de la concentración y por el contrario el módulo viscoso aumenta. Esta dependencia fuerte de la concentración indica que el número de interacciones es mayor cuando la concentración de NWC aumenta en la suspensión, dando lugar a la formación redes que presentan mayor resistencia a la deformación.

A partir de las concentraciones al 8, 32 y 64 % de NWC el papel se invirtió, estas suspensiones de NWC resultantes se convirtieron en geles estables. La gelificación de

NWC podría atribuirse a la fuerte interacción de las nanofibras (redes con una estructura desordenada) y repulsión de cargas electrostáticas entre ellas, las cuales aumentan la estabilidad de los geles (Pääkkö *et al.*, 2007; Agoda–Tandjawa *et al.*, 2010). Un comportamiento similar encontró Winuprasith y Suphantharika, (2013), en microfibras de celulosa extraídas a partir de la corteza de jobo de la india, en el cual reportaron valores de los módulos ( $G'$  y  $G''$ ) muy parecidos ( $10^0$  a  $10^3$  Pa), pero utilizaron concentraciones menores (1% p/p) en comparación a las utilizadas en esta investigación.



**Figura 12.** Comportamiento reológico de las suspensiones de NWC a diferentes concentraciones (5, 8, 32 y 64 p/p). **Módulo** de almacenamiento ( $G''$ ) y **módulo** de pérdida ( $G'$ ).

Li *et al.*, (2015) realizaron una investigación contrastando la relación que existe entre la estructura, morfología y propiedades reológicas de las nanofibras y nanocristales de celulosa (NFC y NCC respectivamente), las cuales fueron extraídas por hidrólisis ácida (con  $H_2SO_4$ ). Se evaluaron diferentes concentraciones de NFC y NCC (1.5, 1, 0.5 y 0.25% p/p), las cuales mostraron un carácter reológico de tipo elástico similar al de un gel altamente entrecruzado a concentraciones de 1.5 y 1 % p/p. Por el contrario, se observó un

comportamiento de líquido viscoso a concentraciones de 0.5 y 0.25% p/p. Estas diferencias en el comportamiento reológico de NFC son debidas a la formación de una red más entrecruzada, estas interacciones son debidas al tamaño de las NFC las cuales son más largas en comparación con NCC. Se observó una fuerte dependencia de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia angular, concentración y morfología de las muestras.

## IX. Conclusiones

Los resultados de esta investigación demuestran que la metodología por tratamiento químico-físico puede ser utilizada para obtención de nanowhiskers de celulosa (NWC) a partir de raquis de plátano. Los NWC presentaron un tamaño promedio de 60 nm, demostrándose así, que el proceso para extracción a partir de raquis de plátano macho, es un proceso viable, rápido y seguro, ya que se reducen tiempos de extracción y además el tamaño de partícula puede ser controlado.

Los análisis de FTIR, DRX y FE-SEM, demostraron que la extracción de NWC a partir de raquis de plátano es relativamente más fácil en comparación con los procesos de extracción de nanowhiskers de celulosa a partir de otras fuentes reportadas en literatura. El patrón de DRX para la muestra fue característico del polimorfo de la celulosa tipo I, con cambios significativos en la intensidad de los picos y un aumento en el porcentaje de cristalinidad (53.11 al 74.92 %) para NWC. El análisis de FE-SEM, confirmó la reducción del tamaño de partícula a escala manométrica, las cuales poseen un grosor promedio de 22.3 nm.

Los NWC presentan mayor estabilidad térmica en comparación con CB y CH, debido a la conformación más ordenada, compacta y cristalina de su estructura. Lo cual se confirma con los resultados de DSC, donde podemos observar a altas temperaturas la degradación de los NWC, lo cual indica de manera general que los NWC poseen buenas propiedades térmicas. El análisis del comportamiento reológico de las suspensiones de NWC mostró cambios importantes de líquido a gel dependiendo de la concentración utilizada. La concentración al 5% (p/p) de NWC presentó un dominio del módulo  $G''$  sobre  $G'$  en comparación con las demás concentraciones (8, 32, 64% p/p) en donde predominó el módulo  $G'$ .

Es importante resaltar que la metodología propuesta (hidrolisis-sonicación) para la obtención de los NWC a partir de raquis de plátano macho (*Musa paradisiaca L*), no cuenta con reportes en el país y escasamente a nivel mundial, lo cual contribuye al conocimiento

científico en esta área y puede representar una alternativa para el procesos de obtención de nanopartículas a partir de residuos lignocelulósicos.

En base a los resultados y a las conclusiones que se han llegado, cabe resaltar que el trabajo realizado tiene un aporte innovador, ya que la tecnología utilizada para la extracción de los nanowhiskers de celulosa a partir de raquis de plátano macho (*Musa paradisiaca L*), no se cuentan con reportes en el país, lo cual lo avala como una estrategia experimental de esta área.

## X. Perspectivas y recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos de este trabajo sobre la extracción de nanowhiskers de celulosa a partir de raquis de plátano macho (*Musa Paradisiaca L*), se proponen las siguientes recomendaciones y perspectivas:

- a. Calcular los rendimientos obtenidos de celulosa y de nanowhiskers de celulosa, después de cada uno de los pasos de extracción.
- b. Determinar la composición química del residuo lignocelulósico para poder cuantificar cada uno de sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina).
- c. Realizar un análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y/o microscopia de fuerza atómica (AFM), para conocer más detalladamente la morfología y el tamaño individual de los nanowhiskers, lo cual nos permitirá también establecer en que intervalo se inicia la formación de aglomerados.
- d. De acuerdo con la naturaleza y características estructurales de los nanowhiskers de celulosa, proponer una modificación química de la superficie de estos y posibilitar su introducción en algún tipo de sistema como absorbente de contaminantes, ya sean metales pesados o pesticidas.
- e. De acuerdo con las características estructurales, reológicas y térmicas de los nanowhiskers de celulosa obtenidos, proponer el uso de estos como agente de refuerzo de matrices poliméricas para la elaboración de composites.

## XI. Bibliografía

1. Abdul-Khalil, P .S., Davoudpour, Y., Islam, N. Md., Mustapha, A., Sudesh, K., Dugani, R., Jawaid, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 99, 649-665.
2. Abe, K., Iwamoto, S., y Yano, H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*. 2007, 8, 3276-3278.
3. Adel, M. A., El-Wahab, A. H. Z., Ibrahim, A. A., Al-Shemy, M. T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part 1. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresourse Technology*. 2010, 101, 4446-4455.
4. Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., Gaillard, C., Garnier, C. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 80, 677-686.
5. Ahola, S., Osterberg, M., y Laine, J. Cellulose nanofibrils-adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*. 2008, 15, 303-314.
6. Alfonso, A. B. Situación actual de la divulgación y la enseñanza en nanociencia y nanotecnología en Brasil. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 2012, 4, 22-28.
7. Almendar, A. y Sain, M. Biocomposites from wheat Straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composite Science Technology*. 2008a, 68, 557-565.
8. Almendar, A. y Sain, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-Wheat straw and soy hulls. *Bioresources Technology*. 2008b, 9, 1664-1671.
9. *American Heritage Stedman's Medical Dictionary*. Boston, MA. Houghton Mifflin. 2002.
10. Andresen, M., Johansson, L. S., Tanem, B. S., y Stenius, P. Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 2006, 13, 665-677.

11. Aulin, C. Novel oil resistant cellulosic materials (Pulp and paper technology). *Stockholm, Sweden: KTH Chemical Science and Engineering*. 2009.
12. Azeredo, M. C. H., Miranda, E. W. K., Rosa F. M., Nascimento, M. D., De Moura, M. R. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. *LWT-Food Science and Technology*. 2012, 46, 294-297.
13. Azizi Samir, M. A. A., Alloin, F., Sanchez, J. Y., El Kissi, N. y Dufresne, A. *Macromolecules*. 2004, 37, 1386-1393.
14. Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F., Sanchez, J. Y. y Dufresne, A. *Polymer Science. Technology*. 2005, 15, 109.
15. Benhamou, K., Dufresne, A., Magnin, A., Martha, G. y Kaddami, H. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydrate Polymers*. 2014, 99, 74-83.
16. Besbes, I., Alila, S., y Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymer*. 2011, 84, 975-983.
17. Bhatnagar, A., y Sain, M. Processing of cellulose nanofiber reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastic Composite*. 2005, 24, 1259-1268.
18. Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T., y Orts, W. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 86, 1549-1557.
19. Bledzki, A. K., Mamun, A. A., Lucka-Gabor, M., y Gutowski, V. S. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*. 2009, 2, 413-422.
20. Brinchi, I., Cotana, F., Fortunati, E., y Kenny, J.M. production of nanocrystalline cellulose from lignocelulosic biomas: Technology and applications. *Carbohydrate polymer*. 2013, 94, 154-169.
21. Bruck, H., Evansa, J., Peterson, M. The role of mechanics in biological and biologically inspired materials. *Experimental Mechanics*. 2002, 42, 361-371.
22. Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., y Paltakari, J. Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, 126, 448-457.

23. Chakraborty, A., Sain, M., y Kortschot, M. Reinforcing potential of wood pulpderived microfibrils in a PVA matrix. *Holzforschung*. 2006, 60, 53-58.
24. Chang, P. R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J. y Ma, X. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch(GPS)/cellulose nanoparticles (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 79, 301-305.
25. Chen, P., Yu, H., Liu, Y., Chen, W., Wang, X. y Ouyang, M. Concentration effects on the isolation and dynamic rheological behavior of cellulose nanofibers via ultrasonic processing. *Cellulose*. 2013, 20, 149-157.
26. Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., y Chen, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*. 2011, 18, 433-442.
27. Cheng, Q., Wang, S. y Rials, T. G. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites: Part A*. 2009, 40, 218-224.
28. Cherian, B. M., Pothan, L. A., Nhuyen-Chung, T., Mennig G., Kottaisamy, M., y Thomas, S. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibrils whiskers from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008, 56, 5617-5627.
29. Chinga-Carrasco, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of review. *Nanoscale Research Letters*. 2011, 6, 417-424.
30. Cranston, E. D., y Gray, D. G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multylayers incorporating nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*. 2006, 7, 2522-2530.
31. De Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., Dufresne, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. *Cellulose*. 2006, 13, 261-270.
32. Dufresne, A., 2006. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2006, 6, 322-330.

33. Dufresne, A., Cavaille, J. Y., y Vignon, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, 64, 1185-1194.
34. Dujardin, E., Blaseby, M., y Mann, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. *Journal of Material Chemistry*. 2003, 13, 696-699.
35. Eichhorn S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Material Science*. 2010, 45, 1-33.
36. Elmehdi, H. M., Page, J. H., and Scanlon, M. G. Using ultrasound to investigate the cellular structure of bread crumb. *Journal of Cereal Science*. 2003, 38, 33-42.
37. Emons, A., Mulder, B. The making of the architecture of the plant cell Wall: How cells exploit geometry. *Planta Biol*. 1998, 95, 7215-7219.
38. Eyholzer, C., De Couraca, A. B., Duc, F., Bourban, P. E., Tingaut, P., Zimmermann, T., Manson, J. A. E., y Oksman, K. Biocomposite hydrogels with carboxymethylated, nanofibrillated cellulose powder for replacement of the nucleus pulposus. *Biomacromolecules*. 2011, 12, 1419-1427.
39. Fahma, F., Iwamoto, S., Hori, N., Iwata, T., Takemura, A. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. *Cellulose*. 2011, 18, 443-450.
40. Favier, V., Canova, G., Cavallié, J., Chanzy, H., Dufresne, A., y Gauthier, C. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*. 1995, 6, 351-355.
41. Fengel, D., Wegener, G. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Editorial Walter de Gruyter. New York. 1983.
42. Fengel, D., y Wegener, G. Wood. Berlin: Walter de Gruyter. 1989.
43. Ferrer, A., Filpponnen, I., Rodríguez, A., Lain, J. y Rojas, O. J. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF a nanopaper. *Bioresource Technology*. 2012, 125, 249-255.

44. Frone, A. N., Panaitescu, D. M., y Donescu, D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro-and nano-fibers. *U. P. B. science Bulletin, Series B.* 2011, 73, 133-152.
45. Frone, A. N., Panaitescu, D. M., Donescu, D., Spataru, C. I., Radovici, C., Trusca, A., et al. Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication. *BioResources.* 2011, 6, 487-512.
46. Fukaya, Y., Hayashi, K., Wad, M., y Ohno, H. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: Required factors for anions. *Green Chemistry.* 2008, 10, 44-46.
47. Gallego-Juárez, J. A., Elvira-Segura, L., and Rodríguez-Corral, G. A power ultrasonic technology for deliquoring. *Ultrasonics.* 2003, 41, 255-259.
48. Gañán, P., Cruz, J., Garbizu, S., Arbelaiz, A., Mondragon, I. Stem and Bunch Banana Fibers from Cultivation Wastes: Effect of Treatments on Physico-Chemical Behavior. *Journal of Applied Polymer Science.* 2004, 94, 1489-1495.
49. Gañán, P., Zuluaga, R., Cruz, J., Vélez, J. M., Retegi, A., Mondragón, I. Elucidation of the fibrous structure of Musaceae maturate rachis. *Cellulose.* 2008, 15, 131-139.
50. Goussé, C., Chanzy, H., Cerrada, M. L., y Fleury, E. Surface silylation of cellulose microfibrils: Preparation and rheological properties. *Polymer.* 2004, 45, 1569-1575.
51. Habibi, Y., Lucian, L. A., y Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemistry Reviews.* 2010, 110, 3479-3500.
52. Habibi, Y., Mahrouz, M., y Vignon, M. R. Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits. *Food Chemistry.* 2009, 115, 423-429.
53. Hassan, M. L., Mathew, A. P., Hassan, E. A., El-Wakil, N.A., y Oksman, K. Nanofibers from bagasse and rice Straw: Process optimization and properties. *Wood Science Technology.* 2012, 46, 193-205.
54. Hassan, M., Hassan, E., y Oksman, K. Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. *Journal of Materials Science.* 2011, 46, 1732-1740.
55. Hecht, E. Physics: Calculus. Pacific Grove, CA, Brooks/Cole. 1996, 445-450, 489-521.

56. Henriksson, M. y Berglund, L. A. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 106, 2817-2824.
57. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., y Nishino, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*. 2008, 9, 1579-1585.
58. Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., y Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*. 1983, 37, 797-813.
59. Hon, D. N. S., y Shiraishi, N. Weathering and photochemistry of wood. *In Wood and cellulosic chemistry*. New York, NY, USA. Eds.: Mercel Dekker. 2001. Segunda edición.
60. Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources*. 2008, 3, 929-980.
61. Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., y Iwata, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*. 2009, 10, 2571-2576.
62. Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., y Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A*. 2007, 89, 461-466.
63. Janardhan, S., y Sain, M. Isolation of cellulose microfibrils -An enzymatic approach. *Bioresources*. 2006, 1, 176-188.
64. John, M.J., y Thomas, S. biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymer*. 2008, 71, 343-364.
65. Kalia, S., Kaith, B. S., y Kaur, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. *Polymer Engineering Science*. 2009, 49, 1253-1272.
66. Keeratiurai, M. y Correding, M. Effect of dynamic high pressure homogenization on the aggregation state of soy protein. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 57, 3556-3562.

67. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., y Dorris, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011, 50, 5438-5466.
68. Knorr, D., Zenker, M., Heinz, V., y Lee, D. Applications and potential of ultrasonics in food processing. *Trends in Food Science and Technology*. 2004, 15, 261-266.
69. Kuzmina, O., Sashina, E., Wawro, D., y Troshenkowa, S. Dissolved state of cellulose in ionic liquids-The impact of wáter. *Fiber and Textile in Eastern Europe*. 2010, 18, 32-37.
70. Lasseguette, E., Roux, D., y Nishiyama, Y. D. Rheological proper-ties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose*. 2008, 15,425-433.
71. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., y Bras, A. Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2012, 90, 735-764.
72. Leitner, J., Hinterstoisser, B., Wastyn, M., Keckes, J., y Gindl, W. D. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforcercd composites. *Cellulose*. 2007, 14, 419-425.
73. Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., et al. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization.*Carbohydrate Polymer*. 2012, 90, 1609-1613.
74. Li, Mei-Chun, Wu, Q., Song, Q., Lee, S., Qing, Y., y Wu, Y. Cellulose Nanaoparticles: Structure-Morphology-Reology Relationships. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015, 3, 821-823.
75. Li, R., Fei, J.,Cai, Y., Li, Y., Feng, J., y Yao, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydrate Polymer*. 2009, 76, 94-99.
76. Lima, M.M.S., Borsali, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromol. Rapid Commun*. 2004, 25, 771-787.
77. Ljungbergm, N., Cavaillé, J.Y. and Heux, L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer*. 2006, 47, 6285-6292.

78. Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M., Ankerfors, M., Lindström, T., Nordqvist, D., Mattozzi, A., et al. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymer*. 2007, 68, 718-727.
79. Lu, P., y Hsieh, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 82, 329-336.
80. Lu, P., y Hsieh, Y.-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*. 2012, 87, 564-573.
81. Marchessault, R. H., Morehead, F. F., y Walter, N. M. Liquid cristal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature*. 1959, 184, 632-633.
82. Martínez-Sanz, M., Rubio, L. A., Lagaron, M. J. Optimization of the nanofabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. *Carbohydrates Polymers*. 2011, 85, 228-236.
83. Martins, D. F., Souza, A. B., Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., y Pasquini, D. The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaca (*Panicum maximum*). *Industrial Crops and Products*. 2014.
84. Matos, M., Cavaillé, J.Y., Dufresne, A., Gérard, J.F., Graillat, C. Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers. *Composite Interfaces*. 2000, 7, 2, 117-131.
85. Mathot, V. Calorimetry and Thermal Analysis of polimers. Ed. Hanser/Gardner. 1994.
86. Maya J. J., y Sabu, T. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymer*. 2008, 71, 343-364.
87. Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., y Daneault, C. Production of nanocelulose from native cellulose various options utilizing ultrasound. *BioResources*. 2012, 7, 422-436.
88. Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., y Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*. 2011, 40, 3941-3994.

89. Morán, J. Vázquez, A., Cyras, V. P. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra de sisal-caracterización. *Asociación Argentina de Materiales*. 2008.
90. Nageli, C., y Schwendener, S. Das Mikroskop, Theorie und Anwendung desselben. Das Mikroskop, Theorie und Anwendung desselben. Leipzig, Germany: Engelmann W. 1870, 696.
91. Nakagaito, A. N., y Yano, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A-Material Science Process*. 2004, 78, 547-552.
92. Nakagaito, A., y Yano, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A*. 2005, 80, 155-159.
93. Odian, G. Principles of Polymerization. Fourth edition. Wiley Interscience, USA, 2004, 745-747.
94. Orts, W., Shey, J., Imam, S., Glenn, G., Guttman, M. and Revol, J-F. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of polymers and the Environment*. 2005, 4, 3, 301-306.
95. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. 2007, 8, 1934-1941.
96. Pandey, J. K., Chu, W. S., Kim, C. S., Lee, C. S., Jang, D. J., y Ahn, S. H. Evaluation of morphological architecture of cellulose chains in grass during conversion from macro to nano dimensions. *e-Polymer*. 2009, 102, 1-15.
97. Petersson, L., Kvien, I., y Oksman, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composite Science and Technology*. 2007, 67, 2535-2544.
98. Petersson, L., y Oksman, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composite Science Technology*. 2006, 66, 2187-2196.

99. Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., y Staiger, M. P. Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Review*. 2009, 109, 6712-6728.
100. Pracella, M., Haque, Minhaz-Ul y Puglia, D. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer*. 2014, 55, 3720-3728.
101. Quiévy, N., Jacquet, N., Sclavons, M., Deroanne, C., Paquot, M., y Devaux, J. Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation Stability*. 2010, 95, 306-314.
102. Quintana, G., Velásquez, J., Vélez, J., Restrepo A., Betancourt, S. y Gañán, P. Elaboración de tableros sin aglutinantes sintéticos: Influencia de las condiciones de proceso sobre la composición y el comportamiento físico. *En memorias. X Jornadas de Investigación. CIDI. UPB*. 2005, 338-349.
103. Ranby, B. G., y Ribí, E. Über den Feinbau des Zellulose. *Experientia*. 1950, 6, 12-14.
104. Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials*. Weinheim: Wiley-VCH. 2004, Vol: 1 y 2.
105. Restrepo, A., Zuluaga, R., Castro, C., Correa, N., Vélez, J. y Gañán, P. Nanocomposites reforzados con microfibrillas de celulosa aisladas de paredes celulares del raquis de banano. *Scientia et Technica Año XIII*. 2007. 36, 689-694.
106. Ristolainen M, Alen R, Malkavaara, P, Pere J. *Holzforschung* 2002; 56, 513.
107. Rosa, F. M., Medeiros, S. E., Malmonge, A. J., Gregorski, S. K., Wood, F. D., Mattoso, C. H. L., Glenn, G., Orts, J. W., Imam. H. S. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrates Polymers*. 2010, 81, 83-92.
108. Sakurada, I., Nukushina, Y., y Ito, T. Experimental determination of elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. *Journal of Polymer Science*. 1962, 57, 651-660.
109. Schmid, G. *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH. 2004.
110. Shchipunov Y. Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future. *Pure Applications Chemistry*. 2012, 84, 2579-2607.

111. Shi, J., Shi, S. Q., Barnes, H. M., y Pittman, J. C. U. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*. 2011, 6, 879-890.
112. Siddiqui, N., Mills, R. H., Gardner, D. J., y Bousfield, D. Production and characterization of cellulose nanofibers from wood pulp. *Journal of Adhesive Science and Technology*. 2011, 25, 709-721.
113. Siqueira G., Bras J., y Dufresne A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules*. 2009, 10, 425-432.
114. Siqueira, G., Bras, J., y Dufresne, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymer*. 2010a, 2, 728-765.
115. Siqueira, G., Frascini, C., Bras, J., Dufresne, A., Proud'homme, R., y Laborie, M. P. Impact of the nature and a shape of cellulosic nanoparticles on the isothermal crystallization kinetics of poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *European Polymer Journal*. 2011, 47, 2216-2660.
116. Siro, I., y Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*. 2010, 17, 459-494.
117. Skoog Douglas, Leary James. Fundamentos de analisis instrumental. Editorial McGraw-Hill. Quinta Edicion, Mexico, 2001.
118. Stenstad, P., Andresen, M., Tanem, B. S., y Stenius, P. Chemical Surface modifications of microfibrillated cellulose. *Cellulose*. 2008, 15, 35-45.
119. Sun, R. C., Sung, X. F., Liu, G. Q., Fowler, P., y Tomkinson, J. Structural and physicochemical characterization of hemicelluloses isolated by alkaline peroxide from barley Straw. *Polymer international*. 2002, 51, 117-124.
120. Sun, X. F., Xu, F., Sun, R. C., Fowler, P., y Baird, M. S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*. 2005, 340, 97-106.
121. Sun, X. J., Sun, F. X., Zhao, H., Sun, C. R. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 84, 331-339.

- 122.Svagan, A. J., Samir, M. A. S. A., y Berglund, L. A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules*. 2007, 8, 2556-2563.
- 123.Szczesna-Antczak, M., Kazimierczak, T. Nanotechnology-methods of manufacturing cellulose nanofibers. *Fiber and Textile in Eastern Europe*. 2012, 20, 8-12.
- 124.Takeuchi, N. Nanociencia y nanotecnología. *Fondo de cultura económica (Mexico)*. 2010.
- 125.Takeuchi, N., y Mora, R. M. E. Divulgación y formación en nanotecnología en México. *Revista interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología*. 2012, 4, 59-64.
- 126.Tanpichai, S., Quero, F., Nogi, M., Yano, H., Young, R. J., Lindström, T., et al. Effective young's modulus of bacterial and microfibrillated cellulose fibrils in fibrous networks. *Biomacromolecules*. 2012, 13, 1340-1349.
- 127.Tatsuko, H., Nakamura, K., Hatakeyama, H. Thermal Analysis of Bound Water in Polysaccharides Cellulose Sources and Exploitation. Editors Kennedy J. F.,Phillips G. O., Williams P. A., Ellis Horwood Limited. 1990, 13-19.
- 128.Teixeira, E. de M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Correa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, C. L. H. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. *Industrial crops and Products*. 2011, 33, 63-66.
- 129.Teixeira, E. M., Pasquini, D., Curvelo, A. A. S., Corradini, E., Belgacem, M. N., Dufresne, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymer*. 2009, 78, 422-431.
- 130.Tibolla, H., Pelissari, F. M., Menegalli, F.C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT-Food Science and Technology*. 2014, 59, 1311-1318.
- 131.Turbak, A. F., Snyder, F. W., y Sandberg, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and comercial potential. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*. 1983, 37, 815-827.
- 132.Tutor, S. J., Serena, P. Situación de la divulgación y la formación en nanociencia y nanotecnología en Iberoamérica. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 2012, 4, 12-17.

133. Vitz, J., Erdmenger, T., Haensch, C., y Schubert, U. S. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chemistry*. 2009, 11, 417-424.
134. Wachs, I. E. Characterization of catalytic materials. *New York: Momentum Press*. 2001.
135. Wang, B., Sain, M., y Oksman, K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*. 2007, 14, 89-103.
136. Wang, B., y Sain, M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in plastic matrix. *Polymer International*. 2007a, 56, 538-546.
137. Wang, B., y Sain, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composite Science and Technology*. 2007b, 67, 2521-2527.
138. Wang, B., y Sain, M. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *Bioresources*. 2007c, 2, 371-388.
139. Wang, D., Yu, J., Zhang, J., He, J. y Zhang, J. Transparent bionanocomposites with improved properties from poly (propylene carbonate) (PPC) and cellulose nanowhiskers (CNWs). *Composites Science and Technology*. 2013, 85, 83-89.
140. Wang, S., y Cheng, Q. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 113, 1270-1275.
141. Wang, T., y Drzal, L.T. Cellulose-nanofiber-reinforced poly (lactic acid)composites prepared by a water-based approach. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2012, 4, 5079-5085.
142. Winuprasith, T., y Suphantharika, M. Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer. *Food Hydrocolloids*. 2013, 32, 383-394.
143. Wu, Y., Wang, S., Zhou, D., Xing, C., Zhang, Y., y Cai, Z. Evaluation of elastic modulus and hardness of crop stalks cell walls by nano-indentation. *Bioresource and Technology*. 2010, 101, 2867-2871.

144. Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. y Handa, K. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials*. 2005, 17, 2, 153-155.
145. Yano, H., y Nakahara, S. Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *Journal of Material Science*. 2004, 39, 1635-1638.
146. Yu, H.-Y., Qin, Z.-Y., Liu, Y.-N., Chen, L., Liu, N., y Zhou, Z. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2012, 89, 971-978.
147. Zaini, L. H., Jonoobi, M., Tahir, P. M., y Karimi S. Isolation and Characterization of Cellulose Whiskers from Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Bast Fiber. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2013, 4, 37-44.
148. Zhang, J., Song, H., Lin, L., Zhuang, J., Pang, C., y Liu, S. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. *Biomass and Bioenergy*. 2012, 39, 78-83.
149. Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S, et al. Dissolution of cellulose from different raw materials and its application: A mini-review. *Green Chemistry*. 2006, 8, 325-327.
150. Zimmermann, P., Pöhler, T., Schwaller, E. Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*. 2005, 7, 12, 1156-1161.
151. Zimmermann, T., Bordeanu, N., y Strub, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potencial. *Carbohydrate Polymer*. 2010, 79, 1086-1093.
152. Zuluaga, R., Putaux, J. L., Cruz J., Vélez, J., Mondragón, I., Gañán, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydrates Polymers*. 2009 76, 51-59.

## Anexo I: Técnicas de caracterización

### Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Por medio de la espectroscopia infrarroja, se puede detectar la presencia de los principales grupos funcionales característicos de la molécula, así como también el tipo de enlaces presentes en el analito, teniendo como referencia las absorbancias asociadas al tipo de enlace correspondiente, correlacionándolas a los picos o bandas de absorción en el espectro FTIR obtenido.

### Fundamento

Espectroscopia infrarroja (IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12,800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 13). Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir al espectro infrarrojo en tres regiones.

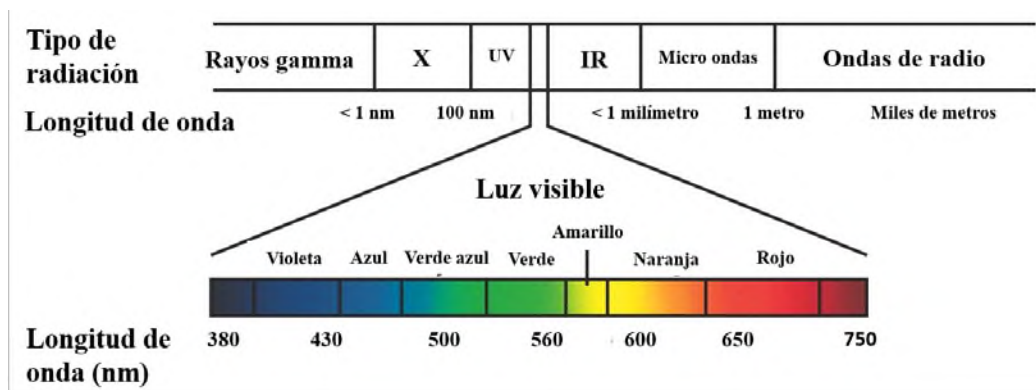


Figura 13. Regiones del espectro electromagnético.

## Regiones del espectro infrarrojo

1. Infrarrojo cercano. Va desde los 14,000-4,000  $\text{cm}^{-1}$ , puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.
2. Infrarrojo medio. Cubre la región 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$ , puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.
3. Infrarrojo lejano. Va aproximadamente de los 400-10  $\text{cm}^{-1}$  y se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

La espectroscopia infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cuantitativo y cualitativo, siendo su mayor uso en la identificación de compuestos orgánicos.

## Cambios dipolares durante las vibraciones y las rotaciones

Para que ocurra la absorción en el infrarrojo, las vibraciones moleculares deben producir un cambio en el momento dipolar del enlace. Es decir, mientras más polar sea el enlace será mayor la intensidad de su absorción y viceversa. Se observaran bandas intensas para las vibraciones entre los átomos que tengan mucha diferencia en su electronegatividades tales como el C=O. las vibraciones simétricas que ocurren sobre un centro de simetría molecular son inactivas en el infrarrojo, porque el enlace no es polar. Entonces, grupos como C-C, C=C, O-O son semi-simétricos (los dos átomos son iguales) y mostrarán absorciones débiles o muy débiles; si la simetría es perfecta no se observará ninguna señal. Por contraste, se observaran absorciones fuertes (y deben ser diagnósticas) para grupos como C-O, C-N, O-H, N-H. C=O, etc. Cada enlace diferente que cubra estas características dará lugar a una o varias señales en el infrarrojo, debidas al estiramiento y la deformación de los enlaces.

La intensidad de la absorción depende de la diferencia de cargas entre los átomos del enlace. Un enlace polar absorberá fuertemente, uno poco polar débilmente, dos átomos con

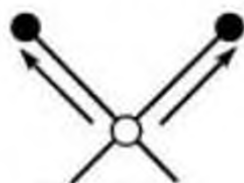
carga idéntica no absorben. La intensidad de la absorción depende del tipo de átomos que forman el enlace, de la fuerza de éste y del cambio ocurrido (estiramiento o deformación).

### **Tipo de alteraciones de los enlaces**

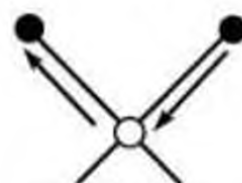
La luz infrarroja produce alteraciones en los enlaces de la molécula y al hacerlo es absorbida a longitudes de onda características para cada tipo de enlace. Estas alteraciones son:

1. Estiramiento de los enlaces. Consiste en un cambio de la longitud sin que cambien sus ángulos.
  - a. Mientras más fuerte sea el enlace requerirá más energía para estirarlo y su absorción ocurrirá a longitudes de onda más cortas (en la mitad izquierda del espacio infrarrojo). Por ejemplo, un doble enlace absorbe a longitudes de onda menores que uno sencillo porque hay que estirar 2 enlaces en vez de uno; así mismo, un triple enlace absorbe a longitudes de onda menores que el doble. Por qué ahora hay que estirar 3 enlaces en vez de 2. Por otra parte, el peso de los átomos también afecta la fuerza necesaria. Los tipos de estiramiento pueden ser (ver Figura 14):
    - i. Simétricos. Donde los enlaces aumentan o disminuyen su longitud simultáneamente.
    - ii. Antisimétricos. En este caso, las variaciones ocurren de manera alternada, mientras que uno aumenta el otro disminuye.

## Vibraciones de tensión



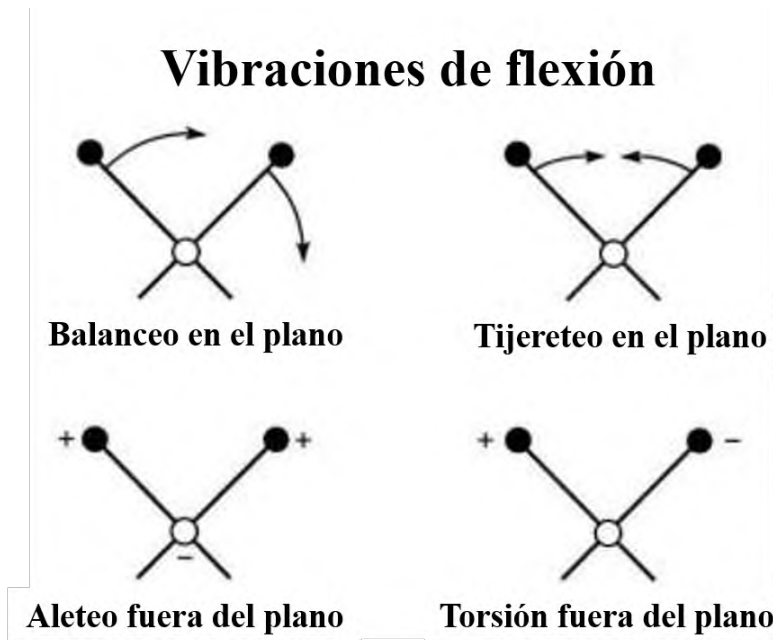
**Simétrica**



**Antisimétrica**

**Figura 14.** Vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces moleculares.

2. Deformación de los enlaces. Consiste en un cambio en los ángulos de los enlaces sin que ocurra alteración de su longitud.
  - a. Se requiere menos energía para deformar un enlace que para estirarlo y por lo tanto las absorciones por deformación ocurren a longitudes de onda mayores que las de estiramiento (en la mitad derecha del espectro). Los tipos de deformación son (ver Figura 15):
    - i. En el plano (izquierda a derecha) y se puede representar en forma de tijera y de sacudida. En tijera, se refiere cuando un átomo va a la izquierda y el otro a la derecha. En forma de sacudida, indica que los dos átomos van a un mismo lado ya sea a la izquierda o a la derecha al mismo tiempo.
    - ii. Fuera del plano (hacia atrás y hacia adelante) que puede ser por balanceo o torsión. Por balanceo, ambos átomos se mueven hacia atrás y adelante a un mismo tiempo y por torsión un átomo va hacia atrás mientras que el otro va hacia adelante (Skoog y Leary, 2001).



**Figura 15.** Deformaciones de los enlaces moleculares dentro y fuera del plano.

### Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, pudiéndose determinar de esta manera la morfología y cristalinidad de la sustancia en estudio, en este caso de la celulosa, permitiendo así explorar completamente su naturaleza cristalina.

La difracción de rayos X de polvos es una poderosa técnica de caracterización no destructiva usada para determinar características físicas y químicas de los materiales. Sus aplicaciones incluyen el análisis de fases, es decir, el tipo y la cantidad de fases presentes en una muestra, la celda unidad y estructura cristalina, el tamaño de cristalito y la textura cristalográfica.

Es una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. La espectroscopia de rayos X al igual que la espectroscopia óptica se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y estructura de la materia.

## **Fundamento**

La denominación de rayos X se designa a una radiación descubierta por Wilhem Röntgen a finales del siglo XIX. Invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de impresionar las películas fotográficas. La longitud de onda está entre 10 a 0.1 nanómetros, correspondiendo a frecuencias en el rango de 30 a 3,000 PHz. La espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de  $0.12\text{-}25\text{ cm}^{-1}$ . Los rayos X es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma. La diferencia fundamental con los rayos gamma es su origen: los rayos gamma son radiaciones de origen nuclear que se producen por la desexcitación de un núcleo de un nivel excitado a otro de menor energía y en la desintegración de isotopos radiactivos, mientras que los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. La energía de los rayos X se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente.

Los rayos X también pueden ser utilizados para explorar la estructura cristalina de la materia, mediante experimentos de difracción de rayos X, por tener una longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía (Skoog y Lery, 2001).

Los rayos X para usos analíticos se obtienen de tres maneras:

1. Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.

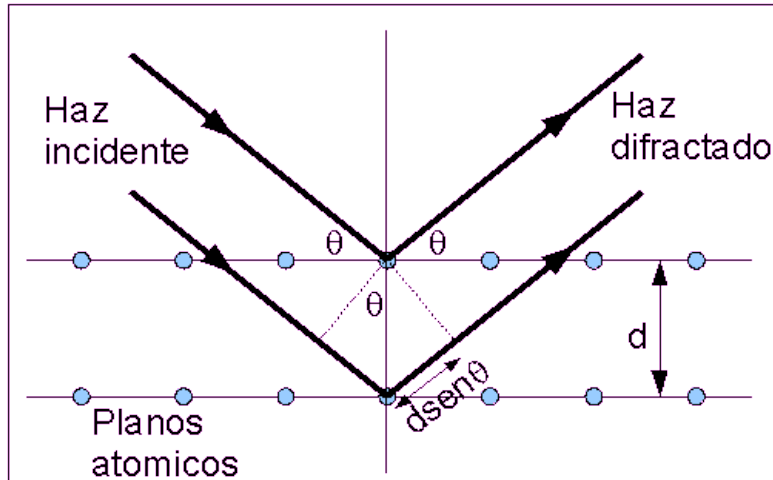
2. Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
3. Utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

### **Ley de Bragg**

La difracción de rayos X se origina a partir de la interacción entre rayos X y los electrones de un átomo. El fenómeno físico de difracción de cualquier radiación se basa en la dispersión de un haz de rayos, en este caso de radiación X entre 10 y 0.01 nm y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase que son dispersadas en determinadas direcciones cuando el haz choca contra los átomos que conforman el polvo sólido. Esta condición se describe a través de la Ley de Bragg.

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

1. Que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.
3. Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.



**Figura 16.** Difracción de Rayos X.

La siguiente ecuación es la llamada ecuación de Bragg, es de fundamental importancia y hay que señalar que los rayos X aparecen reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Esta ley fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913 y estudia las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X.

## **Análisis termogravimétricas (TGA)**

El análisis termogravimétrico es una técnica instrumental que proporciona información sobre la variación de masa de un compuesto en función de la temperatura o tiempo en una atmosfera controlada, lo cual permite determinar la composición de los materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C, caracterizando de tal manera a los materiales que experimenten pérdidas o ganancias de peso debido a su descomposición, oxidación y/o deshidratación.

### **Fundamento**

En un análisis termogravimétrico (TGA) continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmosfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con un tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra.

La información que proporcionan los métodos termogravimétrico está limitada por las reacciones de descomposición, de oxidación y por procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción. Uno de los más grandes usos y aplicaciones es el estudio de polímeros, ya que los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas, además de que los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y en algunos casos pueden ser utilizados con finalidades de identificación (Tatsuko et al., 1990).

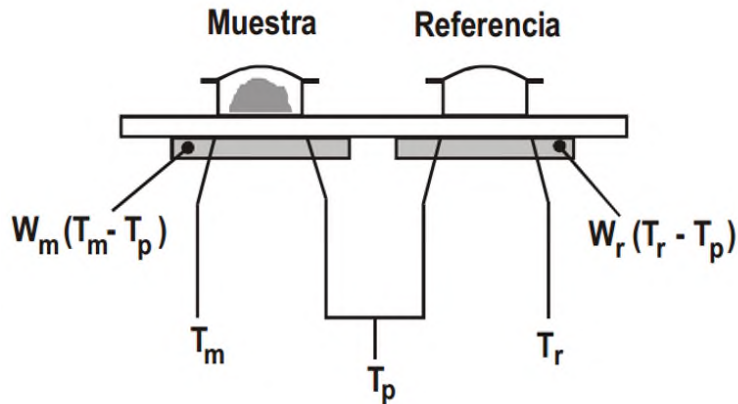
## **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Permite medir las transiciones térmicas de una sustancia en presencia de un material de referencia, con lo cual se pueden obtener datos como temperaturas y entalpías de transición o de reacción, considerándose la transición vítrea ( $T_g$ ) y la de fusión ( $T_m$ ) como transiciones térmicas.

Cuando ocurre una transición térmica, un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas celdas, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Ya que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición (Mathot, 1994).

### **Fundamento**

El funcionamiento de todos los equipos de DSC se basa en lo mismo, energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura, Figura 17. Cada celda está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la celda a la temperatura programada ( $T_p$ ).



**Figura 17.** Esquema básico de una celda de DSC.

Las temperaturas instantáneas de cada celda,  $T_r$  y  $T_m$  se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las celdas es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_m = W_m (T_m - T_p)$$

$$E_r = W_r (T_r - T_p)$$

Siendo  $E_m$  y  $E_r$  las energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes, y  $W_m$  y  $W_r$  son constantes del sistema que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica (Mathot, 1994).

### **Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que normalmente es necesaria para entender el comportamiento de las superficies, así, un análisis por microscopia electrónica de barrido es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de la superficie de una muestra. Es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra electrodensa (opaca a los electrones) con un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV.

## **Fundamento**

La superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo de rastreo con un haz de electrones muy fino. Un rastreo es un modelo de barrido similar utilizado en un tubo de rayos catódicos en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta (dirección x), vuelve a la posición inicial y después es desplazado hacia abajo (dirección y) a un incremento establecido. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada, la variación morfológica de la muestra entrega diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersiones, emisión de rayos X, etc.) que son recogidas por distintos detectores. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con la capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo y los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas, las cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos (Skoog y Leary, 2001; Gonzales, 1991).