

NANOCELIA

Producción de celulosa
nanofibrilada y microfibrilada
en Iberoamérica

Editado por:
María Evangelina Vallejos
Belkis Sulbarán Rangel
María Cristina Area

NANOCELIA

Producción de celulosa nanofibrilada y
microfibrilada en Iberoamérica



NANOCELIA

**Producción de celulosa nanofibrilada y
microfibrilada en Iberoamérica**

María Evangelina Vallejos
Belkis Sulbarán Rangel
María Cristina Area

Las editoras no pueden asumir la responsabilidad de la validez de los textos escritos por los diferentes autores del libro. Se realizaron esfuerzos razonables para que se eliminen todos los materiales con copyright en todos los capítulos.

Red CYTED-NANOCELIA. Transferencia tecnológica sobre aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. 2024.

Nanocelia. Producción de celulosa nanofibrilada y microfibrilada en Iberoamérica. /

Editoras: María Evangelina, Vallejos, Belkis Sulbarán Rangel, María Cristina Area. —Guadalajara, México. 2024.

Publicación electrónica digital: descarga y *online*; detalle de formato: EPUB.

Primera edición

D. R. © copyright 2024

ISBN: **978-84-10215-61-0**

DOI: <https://doi.org/10.61728/AE20246006>

El material de este libro ha sido evaluado por pares en la modalidad doble ciego por la Editorial del CUTonalá de la Universidad de Guadalajara y refleja opiniones contenidos de la exclusiva responsabilidad del(a) o de los(as) autores(as). La responsabilidad de figuras, mapas, etc., que posean derecho de autor recae en los(as) autores(as).

Edición y corrección: **Astra ediciones**

Se prohíbe la reproducción, el registro o la transmisión parcial o total de esta obra por cualquier sistema de recuperación de información, sea mecánico, fotográfico, electrónico, por fotocopia, cualquier otro existente o por existir; sin el permiso previo, por escrito, del titular de los derechos.

EDITADO EN MÉXICO

Acerca de las editoras

María Evangelina Vallejos



Es ingeniera Química de la UNaM; magíster en Madera, Celulosa y Papel de la UNaM; magíster en Dirección Técnica de Empresas y doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales Celulósicos en la Ingeniería de Productos Papeleros, de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Girona, Cataluña, España. Realizó una estancia posdoctoral en el Department of Wood and Paper Science, North Carolina State University, Raleigh – EE. UU. y un posdoctorado en el Departamento de Físico Química de la Universidad del Instituto de Química de São Carlos, São Paulo (USP), Brasil. Es investigadora independiente del CONICET en el PROCyP y docente de la UNaM en asignaturas de su especialidad. Principales líneas de investigación: materiales compuestos con base en polímeros reforzados con fibras lignocelulósicas; fraccionamiento de materiales lignocelulósicos, aprovechamiento de subproductos del fraccionamiento de materiales lignocelulósicos.

Belkis Sulbarán Rangel

Es ingeniera Forestal de la Universidad de los Andes Mérida-Venezuela, con una maestría en Ciencias de Productos Forestales y un doctorado en Ciencia de Materiales de la Universidad de Guadalajara (UDG) en México. Actualmente es profesora e investigadora de UDG en el Centro Universitario de Tonalá (CU Tonalá). Pertenece al Sistema Nacional de Investigadores en México (SNI) nivel II. Realiza proyectos sobre aprovechamiento de residuos agrícolas y forestales para la obtención de materiales avanzados y bioenergía, tecnologías sustentables para el tratamiento de aguas residuales, purificación de agua utilizando materiales a base de celulosa y nanotecnología. Ha publicado 40 artículos en revistas indexadas en el SCOPUS, tres libros y 10 capítulos de libros, adicional, ha participado en diversos congresos nacionales e internacionales y ha dirigido tesis desde niveles de licenciatura hasta doctorado relacionados con los temas de bioenergías, materiales a base de celulosa, tecnologías sustentables para el agua y el medioambiente.

María Cristina Area

Es ingeniera Química, MSc y doctora en Ingeniería Papelera de la UQTR, Canadá. Es investigadora principal del CONICET y profesora titular regular en la Universidad Nacional de Misiones. Es directora del Centro Científico Tecnológico CONICET Nordeste y del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Ha coordinado redes y dirigido proyectos internacionales. Actualmente coordina el Proyecto de Centro Interinstitucional en Temas Estratégicos Biorrefinerías del Norte Argentino (BioNA). Ha publicado 13 libros, 31 capítulos de libros y 132 artículos en revistas indexadas, además de 230 comunicaciones en eventos. Ha impartido cursos en Argentina, Bolivia, Brasil, Chile, Colombia, Guatemala, Paraguay y Venezuela. Ha dictado 75 conferencias a nivel nacional e internacional. Ha dirigido más de 100 becas y 40 tesis. Ha establecido acuerdos y ejecutando servicios técnicos y de consultoría en Argentina y otros países.

Contenido

Prólogo	13
Capítulo 1	
Red NANOCELIA-CYTED (2017-2021) - Transferencia tecnológica sobre aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica	15
Capítulo 2	
Potencialidades de la nanocelulosa y celulosa microfibrilada en la industria celulósico-papelera. Desarrollos con y para el sector industrial de Argentina.....	31
Capítulo 3	
Nanocelulosa de bagazo de Agave tequilana weber variedad Azul: Una alternativa innovadora y sustentable en el manejo de la biomasa de la zona occidente de México	53
Capítulo 4	
Producción y caracterización de nanocelulosa obtenida a partir de madera de bolaina proveniente de una plantación de Ucayali, Perú	79
Capítulo 5	
Nanocelulosas a partir de biomásas con amplio potencial industrial en Costa Rica	111
Capítulo 6	
Nanomateriales de celulosa obtenidos a partir de residuos agroindustriales y agroalimentarios de origen colombiano: un mundo de posibilidades	151
Capítulo 7	
Nanofibrilación de celulosa del rastrojo de la piña (Ananas comosus) con oxidación TEMPO y procesos mecánicos	191
Capítulo 8	
Aplicación de los hidrogeles del compuesto celulosa – goma de Tara como adsorbentes para la captura de colorantes.....	213

Capítulo 9

Celulosa micro/nano fibrilar utilizando ácido oxálico. Interacción con complejos de polielectrolitos y fibras celulósicas239

Capítulo 10

Lignocelulosa microfibrilada de recursos no convencionales como aditivo papelerero. El caso de la Moringa oleifera.....271

Anexos283

Argentina: nanocelulosa en el PROCYP (Programa de Celulosa y

Papel, Instituto de Materiales de Misiones).....285

España: Nanocelulosa y otros productos de alto valor añadido en BIOPREN (Bioprocess and Products Engineering).....305

México: Red Universitaria de la Universidad de Guadalajara.....347

Costa Rica: Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Universidad Nacional355

Perú: Laboratorios de la Carrera de Ingeniería Industrial. Universidad de Lima (Ulima).....357

Perú: Laboratorio de Pulpa y Papel Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM)361

Prólogo

La nanocelulosa, una innovadora clase de material derivada de la celulosa, se ha destacado como un componente fundamental en el ámbito de la nanotecnología y la investigación de materiales avanzados. Sus propiedades excepcionales, como su alta resistencia mecánica, ligereza, biodegradabilidad y superficie específica extraordinaria, la convierten en un recurso multifacético con aplicaciones prometedoras en diversas industrias. Este material renovable y sostenible ha despertado un interés creciente en áreas como la fabricación de productos de papel más resistentes y livianos, materiales compuestos avanzados, recubrimientos resistentes y matrices para nanocompuestos. Además, su versatilidad y capacidad para ser funcionalizada la posicionan como una herramienta valiosa en la ingeniería de materiales, abriendo nuevas perspectivas para la creación de soluciones tecnológicas más eficientes y respetuosas con el medioambiente.

CYTED, el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, actúa como un catalizador esencial para la cooperación en temas de ciencia, tecnología e innovación en Iberoamérica. A través de diversos instrumentos de financiación, como las redes temáticas que involucran a empresas y expertos, CYTED contribuye al desarrollo armónico de la región.

La Red Iberoamericana CYTED NANOCELIA tiene como objetivo primordial impulsar el fortalecimiento de las capacidades de las Pequeñas y Medianas Empresas (PYMES) industriales de Iberoamérica en la concepción de procesos de producción de nanocelulosa, específicamente de celulosa nanofibrilada. Asimismo, busca fomentar el desarrollo de sistemas innovadores para su aplicación en productos relacionados con papel y materiales compuestos. En este contexto, la red se compromete a integrar de manera holística aspectos técnicos y económicos, diseñando esquemas tecnológicos que detallen y describan los procesos involucrados en la obtención de la nanocelulosa.

Una parte esencial de esta iniciativa reside en el análisis exhaustivo de los costos de producción asociados a estos procesos, así como en la consideración de las posibles aplicaciones finales de los productos obtenidos. Además, se presta especial atención al impacto ambiental de la producción y aplicación de celulosa nanofibrilada, evidenciando así el compromiso de la Red NANOCELIA con prácticas sostenibles y responsables.

Este segundo volumen de la Red NANOCELIA se enfoca en compartir las experiencias de países iberoamericanos en la investigación, desarrollo y transferencia de la nanocelulosa. La publicación se estructura en dos partes fundamentales: la primera presenta trabajos concretos realizados por los grupos miembros de la Red, mientras que en un Anexo se exhiben los detalles de la Red Temática NANOCELIA-CYTED, destacando los grupos participantes y sus capacidades.

María Evangelina Vallejos,

Belkís Sulbarán Rangel y

María Cristina Area

<https://doi.org/10.61728/AE20246013>

Capítulo 1

Red NANOCELIA-CYTED (2017-2021) - Transferencia tecnológica sobre aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica

María Evangelina Vallejos¹

<https://doi.org/10.61728/AE20246020>

¹ Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, UNaM-CONICET), Posadas, Argentina.

Resumen

En el siglo XXI, la nanoingeniería de materiales ha emergido como un campo revolucionario, transformando la manera en que concebimos y aplicamos diversas tecnologías. En este contexto, la nanocelulosa ha surgido de manera destacada en la investigación científica y la innovación tecnológica relacionada con diversos sectores, siendo más relevante en la industria forestal y la agroindustria. La nanocelulosa ha emergido como una promisorio frontera de estudio y aplicación a nivel mundial. Iberoamérica, con su rica diversidad de recursos naturales, se encuentra en una posición estratégica para liderar la implementación de la nanocelulosa en diversas industrias, desde la producción de materiales avanzados hasta la medicina y la electrónica. Este capítulo trata sobre las actividades realizadas y resultados obtenidos en el marco de la red temática NANOCELIA – “Transferencia tecnológica sobre aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica” durante el período 2017 - 2021.

Introducción

La celulosa, uno de los componentes más abundantes en la naturaleza, presenta propiedades únicas a escala nanométrica (nanocelulosa y nanocristales de celulosa) que la convierten en un material versátil y sostenible con innumerables posibilidades en diversas industrias (Sulbarán-Rangel et al., 2020)2020. La nanotecnología es insipiente en Iberoamérica, si bien se han alcanzado relevantes avances, es necesario fortalecer las investigaciones que contribuyan a desarrollar su potencial estratégico y lograr una exitosa la transferencia de conocimientos y tecnologías en este campo impulsando la innovación y fomentando la colaboración entre instituciones académicas, centros de investigación y la industria.

La nanocelulosa es una de las más importantes bases de innovación de los últimos años (Carvalho et al., 2024). Ofrecen un amplio margen de aplicaciones potenciales que son intensamente investigadas. Una de sus

características más interesante es su capacidad de aumentar la resistencia de los papeles y cartones, con beneficio industrial y ambiental (obtención de papeles más livianos e igual de resistentes), ya que permite aumentar la cantidad de veces en que un papel puede ser reciclado (Padzil et al., 2022). La nanocelulosa tiene propiedades únicas que la hacen atractiva para una amplia gama de aplicaciones en diversas industrias: liviana, resistente, transparencia, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Las potenciales aplicaciones comprenden a los materiales compuestos, envases, electrónicos flexibles, biomateriales, recubrimientos y adhesivos (Carvalho et al., 2024; Palacios Hinstroza et al., 2019).

La nanocelulosa es un campo de investigación en rápido crecimiento, y se están explorando continuamente nuevas aplicaciones para este material versátil y sostenible (Santos Ventura et al., 2020). La transferencia tecnológica de aplicaciones de nanocelulosa podría aportar beneficios económicos, medioambientales y sociales, sin embargo, esto conlleva enfrentar desafíos inherentes a los procesos de producción, caracterización, estandarización, seguridad, riesgos ambientales y de salud, entre otros (Carvalho et al., 2024; Chu et al., 2020). Las estrategias que se están implementando para superar estos desafíos buscan fortalecer la posición de Iberoamérica en el mapa global de la nanotecnología y la innovación sostenible con vistas a un futuro prometedor y sostenible. El objetivo de este capítulo es presentar las actividades realizadas y resultados obtenidos de la red temática NANOCELIA – “Transferencia tecnológica sobre aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica” y analizar sus potenciales resultados.

La red temática NANOCELIA

La Red NANOCELIA es un proyecto que promueve el desarrollo de las capacidades de PYMES de Iberoamérica para la definición de procesos de producción y aplicación de celulosa nanofibrilar, integrando aspectos técnicos y económicos, y el diseño de esquemas tecnológicos que incluyan y describan los procesos involucrados. Esta Red permite extender el conocimiento adquirido por cada una de las partes hacia el resto de países latinoamericanos con industrias menos desarrolladas, así como lograr el enriquecimiento tecnológico de cada país integrante. La transferencia tecnológica está orientada hacia los sectores de fabricación de papel, cartón y

embalaje. Para ello, se cuenta con las acciones de grupos de investigación y empresas de 10 países, comprendiendo la promoción del aprovechamiento de la biomasa agrícola, forestal y agroindustrial y las aplicaciones de dichos productos en sectores industriales, y la interacción entre grandes empresas y PYMES.

El principal objetivo de la Red NANOCELIA es la implementación de los nuevos procesos tecnológicos que optimicen los procesos de producción y aplicación de celulosa nanofibrilar a escala laboratorio, piloto y demostrativa, desde una perspectiva integradora de la cadena de valor para vislumbrar el escalado industrial y la producción de cada producto específico (Figura 1). La producción de celulosa nanofibrilar se basa en la utilización de materias primas diversas e implementando metodologías y procesos para su uso en papel, cartón y embalaje (materiales compuestos).



Figura 1. Fundamento y objetivo de NANOCELIA-CYTED

Los objetivos específicos involucrados comprenden (Figura 2):

- Aislar y purificar la fracción celulósica a partir de diversas materias primas seleccionadas (residuos lignocelulósicos agro y foresto-industriales, pulpas vírgenes y recicladas, y otras fuentes alternativas).

- Producir nanofibras de celulosa a partir de las diferentes fracciones celulósicas de las distintas materias primas.
- Implementar metodologías y procesos para la aplicación de nanofibras de celulosa en papeles de línea marrón, blancos y reciclados y en materiales compuestos de matrices plásticas.
- Diseñar esquemas tecnológicos incluyendo y describiendo los procesos involucrados y los costos asociados.
- Definir procesos productivos aptos para ser implementados por PYMES.
- Promover el desarrollo de las capacidades de PYMES industriales de Iberoamérica mediante la definición de procesos de producción de nanocelulosa, integrando aspectos técnicos y económicos y el diseño de esquemas tecnológicos que incluyan y describan los procesos involucrados.

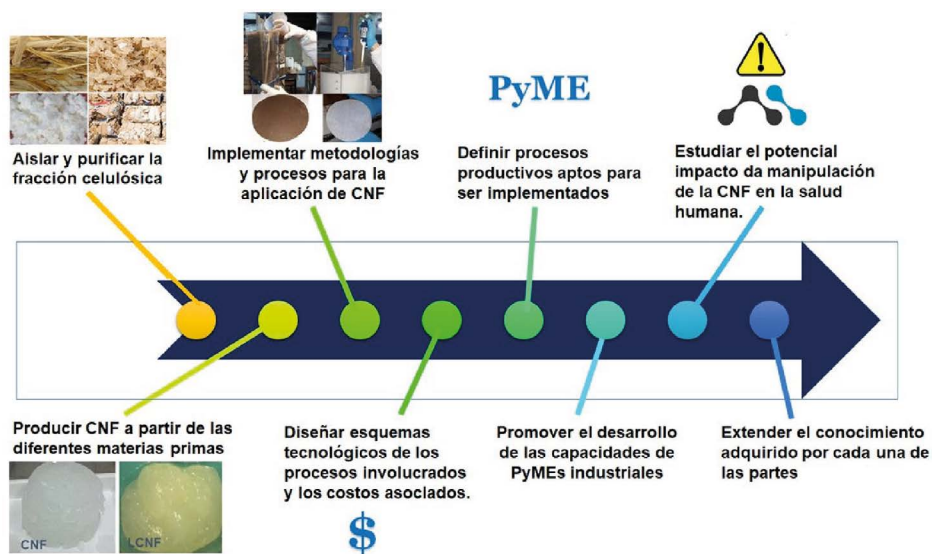


Figura 2. *Objetivos específicos planteados*

Estudiar el potencial impacto da manipulación de la nanocelulosa en la salud humana comparando con otros nanomateriales (e. g., nanotubos de carbono).

Extender el conocimiento adquirido por cada una de las partes representantes en la misma hacia el resto de países latinoamericanos con industrias menos desarrolladas, así como enriquecer los aspectos tecnológicos propios referidos al tema de cada país integrante de la Red NANOCELIA.

NANOCELIA es una red temática financiada por la CYTED que es el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, creado por los gobiernos de los países iberoamericanos para promover la cooperación en temas de ciencia, tecnología e innovación para el desarrollo armónico de Iberoamérica. Las Redes Temáticas son asociaciones de grupos de investigación y desarrollo (I+D) de entidades públicas o privadas y empresas de los países miembros del Programa CYTED, cuyas actividades científicas o tecnológicas están relacionadas dentro de un ámbito común de interés y enmarcadas en una de las Áreas del Programa.

CYTED logra sus objetivos a través de diferentes instrumentos de financiamiento que moviliza empresarios, investigadores y expertos iberoamericanos y les permite capacitarse y generar proyectos conjuntos de investigación, desarrollo e innovación. Desde su creación en 1984 han participado en el programa más de 28 000 empresarios, investigadores, y expertos, se han publicado más de 416 libros, casi 6 000 artículos científicos y más de 9000 personas han participado en cursos y talleres.

Tabla 1. *Miembros de integrantes de NANOCELIA*

País	Institución	Empresa
Argentina	• Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, CONICET, UNaM), Misiones. • Instituto de Tecnología de Celulósica (ITC, UNL), Santa Fe.	AFCP (Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel)
Brasil	Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Curitiba.	Klabin
Chile	Universidad de Concepción (UdeC), Concepción.	Forestal y Papelera Concepción
Colombia	Universidad Pontificia Bolivariana (UPB), Medellín.	
Costa Rica	Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), San José.	Novelteak Costa Rica S.A. Florida Products S.A.

País	Institución	Empresa
Ecuador	Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE), Quito.	
España	• Universidad de Girona (UdG), Girona. • Universidad de Córdoba (UCO), Córdoba. • Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), Madrid. • Universidad Complutense de Madrid (UCM), Madrid.	LC Paper 1881 S.A. Tecnalia Research And Innovation (TECNALIA) Nanocel Technology S.l. (NANOCEL)
México	• Universidad de Guadalajara: • Centro Universitario de Tonalá (UDG, CUTONALA), Tonalá. • Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (UDG, CUCEI), Guadalajara.	
Perú	• Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), La Molina. • Universidad de Lima (ULIMA), Lima.	
Portugal	Universidade de Coimbra (UC), Coimbra.	RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel)

NANOCELLIA está conformada por instituciones académicas y empresas de diez países iberoamericanos y es coordinada por el Programa de Celulosa y Papel del Instituto de Materiales de Misiones - (Universidad Nacional De Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). Las instituciones y las empresas integrantes se listan en la Tabla 1. Participan 16 grupos investigación, 9 de los cuales se fueron sumando hasta 2022, y 9 empresas o asociación/instituto empresarial (161 personas).

Las actividades realizadas permitieron reforzar y crear nuevas relaciones entre los grupos de investigación y empresas. Además, las estancias de becarios/tesistas de posgrado y jóvenes investigadores permitieron nuevas colaboraciones y definieron nuevos proyectos conjuntos.

Actividades realizadas

A continuación, se indican las actividades realizadas para alcanzar el objetivo general y los objetivos particulares:

1. Generación de canales de comunicación y difusión para la coordinación y de difusión de las actividades realizadas (WhatsApp, Meet, correo electrónico, sitio en Internet, boletines, entre otros).
 - Sitio en internet: <http://www.cytcd.org/es/nanocelia>
 - YouTube: <https://www.youtube.com/@nanoceliacytcd6782>
2. Publicaciones de cada grupo y en conjunto con otros grupos de la red en revistas y congresos. Se realizaron un total de 31 publicaciones conjuntas entre instituciones integrantes.
3. Publicación Special Issue “Nanocellulose production, characterization and application” en la revista Cellulose (Springer-Nature) en el cual se presentan algunos trabajos relacionados con el Workshop “Advances in the production and application of nanocellulose”, en el marco del “2nd International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials” (WBLCM 2019) in Córdoba, España (2019). <https://link.springer.com/journal/10570/updates/18360262>
4. Cambio de escala de procesos: laboratorio – planta piloto – escala industrial. En tres plantas pilotos se realizaron pruebas y/o modificaciones para el escalado de producción:
 - Planta piloto UdeC - Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) (Concepción, Chile): Hoy en día la planta tiene una capacidad de 500 L por batch, alcanzando una producción entre 10 – 15 kg secos de NFC. Se estima que una aplicación permitirá aumentar la capacidad a 4 m³ por batch. Se espera tener una planta capaz de realizar producciones capaces de cumplir con los requisitos y volúmenes mínimos necesarios para realizar pruebas demostrativas-industriales, además de realizar servicios a empresas que requieran de NFC sin acetilar y acetiladas.
 - Planta piloto UdG y las empresas Torraspapel y Aidanano S.L. (Girona, España): Esta instalación comenzó a operar a partir de 2019 y se encuentra en la fábrica de papel de Sant Joan les Fonts de Torraspapel. Se ha desarrollado un sistema de producción de nanocelulosa combinado entre refinadores mecánicos, homogeneizadores y pretratamientos.

- Planta piloto de la empresa Tecnalía Research & Innovation (San Sebastián, España): La empresa se ha incorporado a NANOCELLIA en 2019, contando con una planta piloto para la investigación y el desarrollo de tecnología industrial para la producción de nanocelulosa y sus aplicaciones.
5. Estadía y movilidades: Se realizaron 21 misiones de intercambio de estudiante de posgrado y jóvenes investigadores. Se llevaron a cabo 52 movilidades de miembros de la red para participar de las reuniones de coordinación y eventos CyT organizados por miembros de la red. En total se realizaron 73 movilidades (Figura 3) y estadías, la mayoría financiadas totalmente por NANCELIA y otras fueron financiadas juntamente con la institución beneficiaria. La pandemia COVID-19 afectó el financiamiento de CYTED generando una reducción del 33 % destinado para las actividades del último año.

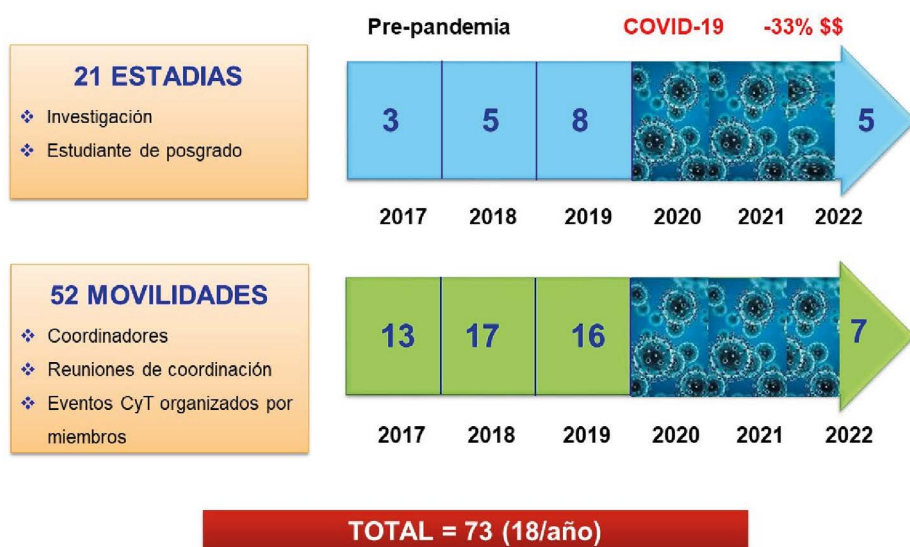


Figura 3. Distribución de las movilidades y estadías realizadas entre 2017-2022

6. Reuniones virtuales de coordinación. Se realizaron en total tres de reuniones por año en promedio (dos virtuales, una presencial, 15 reu-

niones en total). Se emplearon plataformas para reuniones virtuales (Zoom, Meet y Team) de uso gratuito y también institucional. El objetivo de estas reuniones fue el conocimiento de grupos, distribución de tareas y organización de eventos. Las reuniones anuales presenciales fueron realizadas coincidentes con eventos organizados por la red y en por miembros:

- UFPR en Curitiba (Brasil), 14/11/2017.
 - LANOTEC en San José (Costa Rica), 17/08/2018
 - ABTCP-UFPR en São Paulo (Brasil), 25/10/2018
 - UCO en Córdoba (España), 04/06/2019
 - UdeC en Concepción (Chile), 21/03/22
 - UdG en Girona (España), 27/06/2022
7. Organización de *Workshops* con financiamiento de CYTED en los que participaron alrededor de 200 personas.
- *Workshop* “Introducción a la fabricación y usos de la nanocelulosa”, 13 y 14 de noviembre de 2017 realizado en la UFPR, Curitiba (Brasil).
 - *Workshop* “Introducción a la fabricación y usos de la nanocelulosa”, 16 y 17/08/2018 llevado a cabo en LANOTEC, San José (Costa Rica).
 - Workshop “Avances en la producción y aplicación de nanocelulosa”, 04/06/2019 realizado en Universidad de Córdoba, Córdoba (España).
 - *Workshop* Virtual “Avances en la producción y aplicación de nanocelulosa”, 09/03/2021, que se realizó en la Universidad de Coímbra, Coímbra (Portugal).
 - *Workshop* (modalidad híbrida) “Nanocelulosa, nanomateriales y sus aplicaciones”, 27/06/2022 que fue realizado en la Universitat de Girona, Girona (España).
8. Colaboración y participación en la organización de eventos CyT siguientes en los que participaron más de 2500 personas:
- III Jornadas Celulósico-Papeleras, 17-19/05/2017, Buenos Aires (Argentina). Organización: AFCP.
 - *Workshop* “Producción de nanocelulosa y potenciales aplicaciones”, 14/12/2017, Concepción (Chile). Organización: UdeC.

- 51st ABTCP + X CIADICYP Congress, 23-25/11/2018, São Paulo (Brazil). Organización: ABTCP + UFPR.
 - Jornadas, IV Jornadas Celulósico Papeleras, 16 y 17/05/2019, Buenos Aires (Argentina). Organización: AFCP.
 - 2º Congreso Internacional de Biorrefinería de Materiales Lignocelulósicos (IWBLCM2019), 05 al 07/06/2019, Córdoba, España. Organización: UCO.
 - *Webinar Series*, 01/06 al 30/07/2020 – 9 presentaciones. Organización: UdG.
 - *Webinar Series*, 12/11 al 17/12/2020 – 5 presentaciones Organización: ATCP + UdeC - UdG.
 - XXV Tecnicelpa Conference - XI CIADICYP modalidad Virtual, 10 al 12/03/2021, Coímbra (Portugal), organización: UC.
 - *Workshop* “Productos y nanomateriales a partir de biorrefinerías agroforestales”, 22 y 23/03/22, Concepción (Chile). Organización: NANOCELLA + BIORRECER + UdeC.
 - <https://www.youtube.com/watch?v=GCeg19g29y0&t=3550s>
 - https://www.youtube.com/watch?v=ba4JNHeq_MQ&t=17s
 - <https://www.youtube.com/watch?v=ov9AAAtGwXtg&t=35s>
 - Congreso, XII Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP), 28/06 al 01/07/2022, Girona, (España). Organización: UdG.
9. Publicación Libro Digital – Primera Parte. El libro compendia las experiencias de la red de los años 2017 y 2018: *Producción y Usos de la Celulosa Nanofibrilada y Microfibrilada*. Vallejos M.E.; Area, M.C. (editoras), Año: 2019 p. 173. ISSN: 978-950-766-140-2. Descarga gratuita: <http://www.cytcd.org/es/noticias/publicacion-del-libro-produccion-y-usos-de-la-celulosa-nanofibrilada-y-microfibrilada>
10. Seminarios virtuales organizados junto a UdeC (Chile), UdG (España) “Efecto de la lignina sobre las características de las suspensiones de nanofibras de celulosa”. MSc. Gregory Albornoz del Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción (UdeC, Chile). <https://www.youtube.com/watch?v=CvaIUY9bSZQ&t=2714s>

“Reforzamiento de resinas adhesivas con nanocelulosa. Aspectos relevantes para su aplicación en la industria de tableros”. Dr. Karol Peredo de Bioforest S.A. (Chile).

<https://www.youtube.com/watch?v=7ssaIIHME70&t=23s>

“Análisis multifactorial de la calidad de las nanofibras de celulosa. Influencia del contenido en lignina y tratamiento de nanofibrilación. Aplicación en envasado alimentario e industria papelera”. Dr. Eduardo Espinosa Víctor de la Universidad de Córdoba (España).

<https://www.youtube.com/watch?v=WLQD41I7-3o&t=13s>

“Cationización de celulosa, despolimerización, solubilización y efectos en la retención y floculación en la fabricación de papel”. Dr. Jorge Filipe Pedrosa de la Universidad de Coimbra (Portugal) Video no disponible, consultar por presentación: jorge_fsp@live.com.pt

“Uso de nanofibras de celulosa para la estabilización de la emulsión encolante de anhídrido alquénil succínico (ASA)” Mgter. Fernando Arancibia de la Universidad de Concepción (Chile).

<https://www.youtube.com/watch?v=YP0dnSG4YtQ>

“Hacia el desarrollo de un método estándar para la caracterización del estado de agregación de nanocristales de celulosa”. Dra. Cristina Campano Tiedra de la Universidad Complutense de Madrid (España).

<https://www.youtube.com/watch?v=74TRhIh200Y&t=393s>

11. Seminarios virtuales organizados junto a UdG (España)

“Efecto de tratamientos alcalino y enzimáticos para la producción de ligno-nanocelulosa a partir de pulpa PGW”. Ing. Sergio Henríquez Gállegos, Ingeniero Civil Químico de la Universidad de Concepción (UdeC), Concepción, Chile.

<https://www.youtube.com/watch?v=I0yioAaQsZ4>

“Membranas electrohiladas compuestas de nanofibras de celulosa de bagazo de agave y policaprolactona para el tratamiento de agua”. Dra. Hasbleidy Palacios Hinestroza del Centro Universitario de Tonalá - Universidad de Guadalajara (Guadalajara, México).

<https://www.youtube.com/watch?v=U6jOHRgga2c>

“Aplicaciones de MFC/NFC en empastes papeleros industriales”. Dra. Nanci Vanesa Ehman, del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) (Misiones, Argentina).

<https://www.youtube.com/watch?v=v9xvV3yORBQ>

“Extracellular nanostructures as inspiration for designing novel materials” (inglés). PhD. Yendry Corrales Ureña del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC) (San José, Costa Rica).

<https://www.youtube.com/watch?v=7oMDCIIsF1w>

“Suspensiones de cúrcuma y nanofibrillas de celulosa, una nueva perspectiva para el uso de subproductos en aplicaciones alimentaria”. Mgter. Angélica María Serpa Guerra de la Universidad Pontificia Bolivariana (UPB, Medellín - Colombia).

<https://www.youtube.com/watch?v=otBGFqwbURU&t=3s>

“Efeitos da explosão a vapor sobre o processo de produção de CNF a partir do bagaço de cana-de-açúcar” (Inglés). Mgter. Andre Mazega Fontes de la Universidade Federal do Paraná (UFPR, Curitiba, Brasil).

https://www.youtube.com/watch?v=r1CUHTQ_X-U&t=8s

“Nanotecnología y biorrefinería en Costa Rica”. Mgter. Melissa Camacho Elizondo del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC, San José, Costa Rica).

https://www.youtube.com/watch?v=r1CUHTQ_X-U&t=8s

“Dispositivos de nanofibras de celulosa para la eliminación de Cu(II) en aguas residuales”. Mgter. Matías Gonzalo Vásquez Palacios de la Universidad de Concepción (UdeC, Chile).

<https://www.youtube.com/watch?v=1NSIq5fPMQA&t=6s>

“La biorrefinería de la tagua: Una plataforma para la producción de nanocelulosa y otros productos naturales” (inglés). Dr. Javier Carvajal Barriaga, director e investigador principal de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE) en el Centro Neotropical para la Investigación de la Biomasa (Quito, Ecuador).

https://www.youtube.com/watch?v=Aa0q_q-p4ZU&t=7s

Conclusiones

La nanocelulosa es una de las más importantes bases de innovación de los últimos años. Ofrecen un amplio margen de aplicaciones potenciales que son intensamente investigadas. En este marco, NANOCELIA permitió la participación y colaboración de profesionales de diferentes áreas temáticas relacionadas con el aprovechamiento de la biomasa agrícola y forestal, el desarrollo de productos de elevado valor añadido, el conocimiento y la nanotecnología y las aplicaciones de dichos productos en sectores industriales. Los objetivos NANOCELIA fueron alcanzados casi en su totalidad, destacando que los eventos generados fueron un importante escenario para la difusión de los resultados de investigaciones y el acercamiento a grupos que están trabajando en la temática. Los miembros de la red tuvieron una participación destacada el comité científico de estos eventos, la organización y la participación como oradores invitados y expositores. Sin embargo, es necesario generar mecanismos que permitan una la mayor implicación de empresas, de manera que sean compatibles con las políticas empresariales y las necesidades de confidencialidad.

Referencias

- Carvalho, A. P. A. d., Értola, R., and Conte-Junior, C. A. (2024). Nanocellulose-based platforms as a multipurpose carrier for drug and bioactive compounds: From active packaging to transdermal and anticancer applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 652, 123851. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2024.123851>
- Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., et al. (2020). *Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review*. Carbohydrate Polymers, 250, 116892. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116892>
- Padzil, F. N. M., Lee, C. H., Lee, S. H., et al. (2022). 16 - Nanocellulose composites in the pulp and paper industry. In S. M. Sapuan, M. N. F. Norrrahim, R. A. Ilyas, & C. Soutis (Eds.), *Industrial Applications of Nanocellulose and Its Nanocomposites* (pp. 375-395): Woodhead Publishing.

- Palacios Hinestroza, H., Hernández Díaz, J. A., Esquivel Alfaro, M., et al. (2019). Isolation and Characterization of Nanofibrillar Cellulose from Agave tequilana Weber Bagasse. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2019/1342547>
- Santos Ventura, E. M., Escalante Álvarez, M. A., Gutiérrez Becerra, A., et al. (2020). Unbleached cellulose from waste corncob for isolation of cellulose nanocrystals. *Emerging Materials Research*, 9(4), 1258-1265. [10.1680/jemmr.20.00073](https://doi.org/10.1680/jemmr.20.00073)
- Sulbarán-Rangel, B., Hernández Díaz, J. A., Guzmán González, C. A., et al. (2020). Partially acetylated cellulose nanofibrils from Agave tequilana bagasse and Pickering stabilization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1858855>

Capítulo 2

Potencialidades de la nanocelulosa y celulosa microfibrilada en la industria celulósico-papelera. Desarrollos con y para el sector industrial de Argentina

*Nanci Ehman
Fernando Esteban Felissia
María Evangelina Vallejos
María Cristina Area¹*

<https://doi.org/10.61728/AE20246037>

¹ Todos los autores de este capítulo: Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, UNaM-CONICET), Posadas, Argentina.

Resumen

Las tendencias actuales y el efecto de la globalización continúan marcando puntos de inflexión en el mercado de la celulosa y papel. Es así, que la fabricación de papeles y cartones se dirige hacia un escenario de innovaciones, principalmente en el mercado del embalaje de productos. Esta demanda creciente de materiales celulósico-papeleros con destino a embalaje conlleva a una transformación por parte de las industrias, ya sea en la búsqueda de nuevas formulaciones como en las tecnologías de sus procesos. El cambio ha sido más abrupto para las fábricas de papeles de impresión y escritura, que en muchos casos buscan evolucionar hacia procesos destinados a la fabricación de productos para embalaje. Además, a estos sucesos se añaden otros factores como la búsqueda de excelencia en las propiedades físico mecánicas de papeles y cartones e incluso, en algunos casos, la eliminación parcial o total de fibra virgen en empastes por costos o aspectos ambientales. La importancia del buen diseño de formulaciones radica en el hecho de obtener un material con propiedades físicas y mecánicas óptimas para su aplicación final. Una de las estrategias que ha sido evaluada en los últimos años es la incorporación de celulosa nano y microfibrilada. Se ha demostrado que su adición a pulpas de fibra virgen o reciclada imparte mejoras en las propiedades físico-mecánicas de los papeles y cartones obtenidos. Sin embargo, la mayoría de los casos estudiados han sido referidos a formulaciones desarrolladas en laboratorio. El objetivo de este capítulo es otorgar al lector una visión generalizada acerca de la aplicabilidad directa de la celulosa nano y microfibrilada en la fabricación de papeles y cartones en empastes industriales. El desarrollo del capítulo involucra aspectos relacionados con experiencias de trabajos realizados con y para la industria incluyendo estrategias de aplicación de este aditivo innovador. Asimismo, se dan a conocer los desafíos a solventar para que puedan incorporarse a la línea de procesos.

Introducción

La evolución de la industria celulósico papelera ha sido impulsada principalmente por aspectos económicos, ambientales y sociales, en particular para lograr procesos que permitan una mayor rentabilidad. Este es el caso de la diversificación de las fábricas de papel periódico hacia el sector de embalaje con producciones de papeles onda y liner. Esta transición es debida principalmente a cambios en el consumo (significativamente visibles luego de la pandemia) y que resultan actualmente una tendencia.

Algunos ejemplos de esta diversificación en la Unión Europea son Stora Enso con su planta en Langerbrugge (Bélgica), que actualmente se encuentra analizando la viabilidad de convertir dos líneas de producción de papel periódico y revista en una máquina que produzca alrededor de 700 000 toneladas de liner y onda a partir de fibra reciclada, a partir del 2025 (Mundo Papelero, 2022). En España, Papresa de Rentería planea migrar su proceso de fabricación de 100 % papel periódico hacia un 75 % de papel onda y liner de 65-140 g/m², todo a partir de fibra reciclada, a partir del año 2023 (Maite Martínez, 2022).

En Estados Unidos, una de las fábricas de Domtar en Tennessee productora de papeles de impresión, que ahora pertenece a Paper Excellence, durante el 2022 se reconfiguró a la producción de papeles para embalaje con 100 % de fibra reciclada. A largo plazo también pretende la conversión de las fábricas de Arkansas, Kentucky y Carolina del Sur (Mark R. Hahn, 2022). Por otro lado, Verso Corporation, que actualmente fue adquirida por la firma sueca Billerud AB (antes BillerudKorsnäs), realizará una diversificación secuencial de sus máquinas de papel encapado hacia papeles para el sector de embalaje, con una conversión muy importante de la fábrica de Escanaba para producción de cartón de clase mundial, sostenible y totalmente integrado. Se espera que se conviertan dos máquinas a una capacidad total de alrededor de 1100 kton de papeles destinados a embalaje, para 2025 y 2029 respectivamente (Mark R. Hahn, 2022).

En Argentina, también se visualizó la diversificación hacia la producción en papeles de embalaje. Ledesma, fábrica integrada que produce papeles de impresión y escritura principalmente a partir de bagazo de caña de azúcar, durante la pandemia adaptó sus máquinas para la fabricación de papel de embalaje. Sin embargo, esta fábrica aplica los términos diversifi-

cación en sus papeles en función de la rentabilidad, ya que durante 2022 (debido al retorno presencial en oficinas y escuelas) redujeron la producción de papeles de embalaje para volver a su mercado habitual de impresión y escritura (40 % del total en el país) (Andrés Sanguinetti, 2022). Otra de las fábricas que diversificó su producción desde papel de impresión y escritura a embalaje es Papel Prensa S.A. En los últimos años, sus máquinas de papel migraron hacia la producción de papel onda y liner de bajos gramajes, a partir de fibra quimimecánica con refuerzo de pulpa química (PAPEL PRENSA S.A., n.d.).

Una de las estrategias que ha sido evaluada en los últimos años para mejorar las propiedades de cartones, es la incorporación de celulosa nanofibrilada (CNF) y celulosa microfibrilada (CMF) a los empastes. Se ha demostrado que su adición en pulpas de fibra virgen o reciclada imparte mejoras en las propiedades físico-mecánicas de los papeles y cartones obtenidos (Balea et al., 2019, 2020; Ehman et al., 2020; Sanchez-Salvador et al., 2020; Tarrés et al., 2020).

Actualmente, las tres empresas que comercializan CMF en cantidades aceptables son FiberLean® Technologies (12 000 t/año), FiloCell™ Kruger (6000 t/año) y Exilva de Borregaard (1100 t/año). Estas empresas ofrecen sus productos en húmedo (Borregaard, n.d.; Fiberlean, n.d.; Kruger Inc., n.d.) o incluso en algunos casos, secos por liofilizado o sistemas tipo spray. Sin embargo, los costos del producto se incrementan exponencialmente (Cellulose Lab, n.d.; University of Maine, n.d.).

El objetivo de este capítulo es otorgar al lector una visión generalizada acerca de la aplicabilidad directa de la CNF y CMF en la fabricación de papeles y cartones en empastes industriales. El desarrollo del capítulo involucra aspectos relacionados a experiencias con la industria incluyendo estrategias de aplicación de este aditivo innovador y una síntesis de los desafíos a solventar para que puedan incorporarse a la línea de procesos.

Planteamiento del problema

Los principales factores que definen las propiedades del papel y cartón son la materia prima, el tipo de pulpado y los aditivos añadidos en máquina de papel. Las materias primas que componen los empastes estudiados invo-

lucran pulpas vírgenes (fibras cortas y largas) y recicladas. En la Tabla 1 se indican datos generales de las fábricas participantes. Las mismas producen cartones liner (L), testliner (TL) y onda, también denominado corrugado medio (CM) a partir de empastes que incluyen en sus componentes fibras vírgenes y recicladas.

Los empastes de trabajo incluyeron fibras recicladas, en particular OCC (Old Corrugated Containers), fibra reciclada de alta calidad, DKL (Double Kraft Liner), refiles y corrugado. En algunos casos se añade entre un 5-10 % de fibra virgen corta o larga, dependiendo el producto final.

La composición del empaste dependerá de la aplicación final del cartón. Por ejemplo, si se fabrica un cartón liner, se procederá a un empaste con mayor porcentaje de reciclado de alta calidad e incluso, en algunos casos, con incorporación de fibra virgen. Para producir papel onda se puede incluir OCC de calidad media sin incorporación de fibra virgen (empaste de menor costo). La fábrica que produce papel onda a partir de PAR plantea un caso particular: la pulpa es menos resistente, por lo que se añade un porcentaje de fibra larga para solventar problemas de resistencias mecánicas.

Tabla 1. *Datos de las fábricas involucradas en el estudio*

Fábrica	Materias primas	Producto	Gramaje (g/m ²)
Fábrica 1	Reciclado OCC nacional, corrugado y refile interno.	TL	165
		CM	175
Fábrica 2	Reciclado OCC alta calidad.	TL/CM	170
Fábrica 3	Reciclado OCC nacional y refile interno.	TL	130
	Reciclado OCC nacional, cartón de segunda calidad: conos, etcétera.	CM	130
Fábrica 4	PAR con refuerzo de fibra química.	CM	110
Fábrica 5	Reciclado OCC nacional e importado.	CM	170

Los requerimientos específicos recibidos por parte de la industria fueron:

- Incremento de las propiedades mecánicas en papeles test liner sin incremento del gramaje.

- Incremento de las propiedades mecánicas en papeles onda sin incremento de gramaje para evitar problemas durante la impresión, como por ejemplo la marca del cartón corrugado sobre la impresión en capa liner.
- Reducción del porcentaje de fibra virgen adicionada al empaste, en particular en test liner especiales.

Las propiedades críticas mencionadas por las diferentes fábricas fueron CMT (*Cóncora Medium Test*, ensayo cóncora), SCT (*Short Span Compression Test*, ensayo de compresión en corto), RCT (*Ring Crush Test*, ensayo de aplastamiento de anillo), corrugabilidad y porosidad.

Características de los productos involucrados

La comercialización de materiales destinados a embalaje alcanzó los 1015 millones de dólares durante el año 2021, siendo el mercado de papel y cartón un 33 % del total (Metsä Board, n.d.). Uno de los productos más utilizados en embalaje es el cartón corrugado. Este tipo de embalaje se compone de dos partes principales: papel liner como componente plano, y papel onda (*fluting*, corrugado medio o “médium”) en el interior. La estructura del cartón puede dividirse en simple cara (SF: hoja simple liner y ondulado, un módulo), doble cara (o pared sencilla), doble-doble (DD: cuando a la doble cara se le añade un módulo SF), y en algunos casos un DD con un módulo adicional para usos específicos constituyendo un triple ondulado (Cepi Container Board, 2021; Twede et al., n.d.). El liner y onda que componen el cartón aportan propiedades específicas y es así como se definen sus propiedades críticas (Zanuttini et al., 2008).

Las propiedades físicas son de relativa importancia en los papeles de embalaje. El aspecto no es importante en el caso de un papel con destino a onda, sin embargo, sucede lo contrario en el papel liner (Alberto Zumeta, 2008). Las fábricas suelen utilizar colorantes para los test liners e incluso en algunos casos se añade una capa de pulpa blanqueada en la parte externa superior, sobre todo si esa cara requiere impresión.

La humedad es otra propiedad importante, ya que si es muy elevada podría suponer cambios dimensionales o variaciones en las propiedades

mecánicas. Para el procesamiento del papel en la corrugadora la humedad es un factor clave: las corrugadoras se diseñan para trabajar entre 6-8 % de humedad y si la bobina que llega a la corrugadora tiene humedad despareja, la tensión a lo largo de la hoja será diferente. Para una fabricación óptima del cartón, el perfil de humedad del papel liner debe ser entre 7-9 % y para papel onda entre 7-8 %. Por ejemplo, un incremento adicional en 1 % en la humedad disminuye en 8 % la resistencia a la compresión. El gramaje y el espesor del papel liner y onda influyen directamente en la aplicación del adhesivo durante la fabricación del cartón. En el caso del gramaje, se recomienda una variación menor al 3 % a lo largo de las bobinas (G. Mistrorigo, 2020), a mayor gramaje, se requerirá más adhesivo. Los efectos de un perfil inadecuado de gramajes y espesor conllevan a la aparición de arrugas, despegado de capas y arqueado (o comba en S, cartón abarquillado) del cartón formado.

En el caso de papel onda, la permeabilidad es una propiedad crítica en la corrugadora, y se busca un material poroso que facilite la evacuación del aire de la hoja durante el corrugado logrando una mejor formación. Por otro lado, los papeles liner pueden presentar una hoja más cerrada, con menor permeabilidad al aire. La permeabilidad a los líquidos presenta un comportamiento similar, ya que influye en la adhesividad del pegamento durante la formación del cartón y el uso final. Este valor es muy influenciado por la aplicación de encolado (Sergio Ginés Cosín, 2017).

El papel onda requiere altas resistencias al aplastamiento, impacto y compresión. Las propiedades mecánicas más importantes son: tracción, elongación y TEA, resistencia al aplastamiento (que puede medirse a través del CMT), resistencias a la compresión sobre el canto del papel onda (propiedades como el CCT, Corrugated Crush Test o el RCT. En el caso del papel liner, se tendrán como propiedades críticas las resistencias al rasgado, explosión, tracción, elongación, el TEA (energía absorbida a la tracción), plegado, RCT y SCT (Alberto Zumeta, 2008; Zanuttini et al., 2008). A pesar de la frecuencia con que se realiza el ensayo de RCT, en la actualidad la industria está migrando hacia ensayos de SCT para determinar la calidad del corrugado y esto se debe a que el RCT es un ensayo que se ve afectado por la rigidez a la flexión y por el gramaje de la muestra (Popil, n.d.).

De acuerdo con la lista de calidades de la Asociación de la industria europea de productores de materiales para cajas de cartón ondulado (CCB) es posible identificar las propiedades críticas de los papeles liner y onda (Cepi Container Board, 2014). El testliner crudo se compone de un mayor porcentaje de fibra reciclada y sus dos propiedades críticas son la resistencia a la explosión y el SCT-DT (DT: medido en la dirección transversal de la máquina de papel), (Tabla 2). Otras de las propiedades mecánicas de importancia son la resistencia a la tracción y elongación (Cepi Container Board, 2014).

Tabla 2. Calidades críticas testliner de acuerdo a la lista de CCB (Cepi Container Board, 2014)

Calidad	Gramaje (g/m ²)	Índice de explosión (kPa m ² /g)		SCT-DT (Nm/g)
		ISO 2758	ISO 2759	
Testliner 1	< 200	≥ 2,80	≥ 3,00	≥ 17,5
	≥ 200	≥ 2,80	≥ 2,90	
Testliner 2	< 200	≥ 2,20	≥ 2,50	≥ 15,5
	≥ 200	≥ 2,20	≥ 2,40	
Testliner 3	< 95	≥ 1,60	≥ 1,90	≥ 13,5
	≥ 95	≥ 1,70	≥ 2,00	
	≥ 120	≥ 1,80	≥ 2,00	
	≥ 200	≥ 1,80	≥ 1,80	
Testliner 4	≥ 90	≥ 1,30	---	≥ 11,5

Dentro de la misma lista de calidades es posible encontrar al papel onda con opciones de papeles de fibra virgen o reciclada. El papel onda semi-químico se compone de más de un 80 % de fibra virgen semiquímica. Las propiedades críticas en este tipo de calidad serán CMT, CCT y SCT-DT para expresar la rigidez de los esfuerzos de compresión (Tabla 3). Este tipo de onda es un grado de papel cartón para cajas de alta calidad y alto rendimiento que se utiliza como componente clave de las bandejas y cajas de frutas y verduras frescas.

Tabla 3. Calidades críticas de papel onda de acuerdo a la lista de CCB (Cepi Container Board, 2014)

Calidad	Gramaje (g/m ²)	Índice CMT 30 (Nm ² /g)	Índice SCT-DT (Nm/g)
Semiquímico 1	--	≥ 2,20	≥ 20,0
Semiquímico 2	--	≥ 1,90	≥ 16,0
Medium de altas prestaciones 2	≥ 100	≥ 2,00	≥ 19,0
Medium de altas prestaciones 3	≥ 100	≥ 1,80	≥ 17,0
Medium 1	≥ 100	≥ 1,60	≥ 15,0
Medium 2	≥ 100	≥ 1,45	≥ 13,5
Medium ligero reciclado (LWM)	95	--	≥ 1,35
	90	--	≥ 1,30
	85	--	≥ 1,30
	80	--	≥ 1,15
	75	--	≥ 1,00

El papel onda con mayor porcentaje de fibra reciclado se denomina *fluting medium* reciclado para un gramaje >100, mientras que su denominación será *medium* ligero reciclado LWM para gramajes <100. En ambas calidades las propiedades críticas son CMT y SCT-DT (Cepi Container Board, 2014)

Trabajo realizado

Descripción general

En este trabajo, las actividades involucran la producción de CMF y CNF y su caracterización e incorporación en cada uno de los empastes industriales, simulando las acciones en cada sección de la máquina de papel. Las etapas de trabajo realizado se indican en la Figura 1.

El primer contacto con las fábricas involucró el planteo del problema, generalmente buscando el incremento de alguna propiedad para cierta aplicación específica o simplemente para cumplir con los mínimos estándar.

dares de calidad establecidos en el mercado. Entre los planteos más frecuentes encontramos:

- Reducción en el consumo de fibra virgen, este es un típico caso en fabricantes que utilizan materia prima reciclada.
- Maximización de alguna propiedad específica, siendo recurrente la solicitud del incremento en las propiedades mecánicas.
- Reducción en la intensidad de refino de las pulpas.
- Reducción en las dosis aplicadas de los aditivos, especialmente los agentes de refuerzo mecánico en seco.

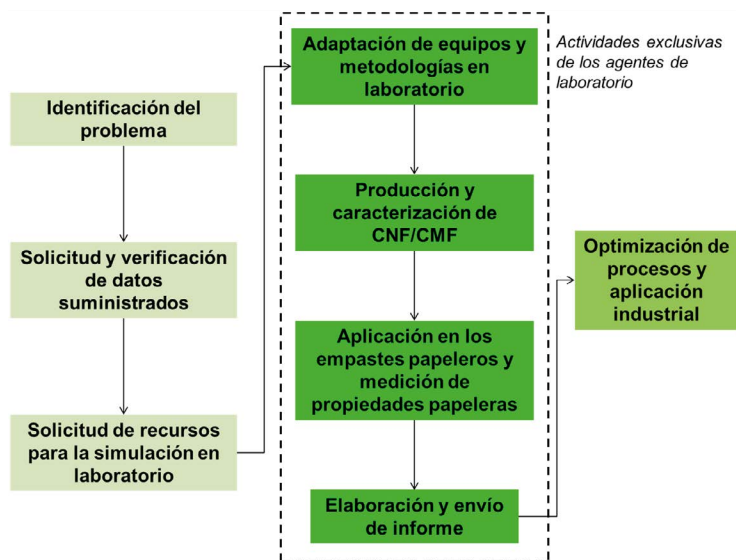


Figura 1. Resumen de la metodología aplicada con cada fábrica

El segundo paso involucró una acción conjunta entre los investigadores y los responsables de cada fábrica para identificar los detalles de materias primas, proceso y producto. Una vez recopilada la información, los investigadores realizaron una visita a fábrica con el objetivo de identificar puntos posibles para la adición de CMF/CNF, además de identificar los eventuales cuellos de botella. Este paso de familiarización con el proceso productivo es importante debido a que permite replicar los procesos en laboratorio con alta similitud al proceso en fábrica. Además de la infor-

mación detallada de los procesos y controles de calidad, se solicitan los elementos necesarios para lograr la simulación en laboratorio: materias primas, aditivos, aguas de proceso, etcétera.

A partir de este punto los investigadores buscan adaptar las metodologías en laboratorio tal de simular, lo más ajustadamente posible al proceso de fabricación industrial.

Primeramente, se lleva a cabo el proceso de producción de CNF y CMF. La CNF fue producida utilizando la metodología de (Saito y Isogai, 2004), mientras que la CMF se obtuvo con refinador de discos simple adaptando un sistema de recirculación. Las materias primas empleadas para la producción de CNF y CMF fueron pulpas comerciales (kraft blanqueado y no blanqueado de chips de pino) y en algunos casos los empastes suministrados por las fábricas. Luego, se elaboran en el laboratorio las hojas de igual gramaje al producido en fábrica, utilizando una formadora de hojas estándar. La formadora incluye un sistema de recirculación donde además se utilizan aguas blancas del sector máquina. Se caracterizan los productos obtenidos y se aplican estos en los empastes suministrados, simulando los procesos de fábrica (orden de agregado de los aditivos con las mismas dosis, aguas de proceso, sistemas de recirculación, etc.). Además, en el laboratorio de calidad se ensayan los papeles producidos en planta y se comparan con los valores suministrados por el responsable de fábrica con el fin de evaluar la variabilidad de las mediciones entre ambos laboratorios. Las propiedades papeleras se miden de acuerdo con normas estandarizadas y con los resultados se realiza el análisis estadístico. Finalmente, se envía un informe por planta con los resultados evaluados. En algunos casos, los investigadores, además de indicar los resultados, añaden algunas recomendaciones. En el caso de la incorporación de CMF o CNF, la recomendación más frecuente es una evaluación del sistema de retención previa aplicación industrial. La última etapa involucra la optimización de procesos y la aplicación industrial. Esta etapa depende de la fábrica, aunque la identificación y planteo de los desafíos del escalado puede incluir la participación de los investigadores involucrados en el proyecto.

Resultados de la incorporación de CMF/CNF en los empastes industriales

Propiedades críticas

En la Figura 2 se observan los valores de propiedades críticas para liner y su clasificación en los estándares de calidad según CCB (Cepi Container Board, 2014). En general, se observa un incremento en los valores de índice de explosión y SCT-DT cuando se añade CMF o CNF. En la Fábrica 2, la adición de CMF y CNF permitió subir de un testliner de segunda a primera calidad, incluso utilizando un gramaje menor ($G < 150 \text{ g/m}^2$). Los valores de SCT-DT y explosión se ubican por sobre los valores de los empastes crudos, sin agregados de CMF y CNF, de las fábricas 1 y 3, donde los gramajes que se utilizan son mucho mayores ($G > 150 \text{ g/m}^2$). Esto permite demostrar la capacidad de las CNF y CMF de incrementar las propiedades para alcanzar estos estándares de calidad, incluso con gramajes más bajos (sin incorporar fibra virgen).

En el caso del empaste con PAR (Fábrica 4) se logra un incremento de hasta 23,1 % en el índice de explosión con adición de CMF, mientras que el índice en SCT-DT aumenta en hasta un 14,0 % con adición de CNF. Para el gramaje que actualmente produce esta fábrica, la PAR no alcanza el valor mínimo requerido en el índice de explosión si se compara con kraftliner o testliners de primera calidad. La incorporación de CNF y CMF no mejora el bajo índice de explosión, el liner fabricado se asimila a un testliner de tercera calidad. No sucede lo mismo con los valores de SCT-DT, donde el liner del empaste con o sin adición de CNF o CMF alcanza índices dentro de los rangos habituales kraftliner de primera calidad ($\text{SCT-DT} \geq 18,0 \text{ Nm/g}$).

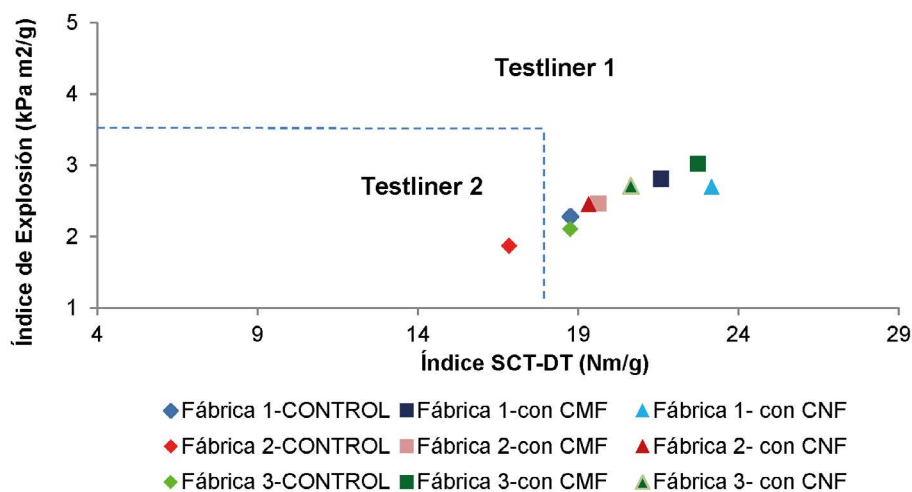


Figura 2. *Calidades e incrementos alcanzados en liner*

En estos casos, si se buscara un incremento en el índice de explosión, deberá evaluarse cuales de los siguientes factores que afectan a la explosión podrían variarse sin que sea necesario modificar los componentes del empaste: gramaje y densidad del liner, grado de refino de la pulpa componente, formación y defectos en la hoja, presencia de agentes de encolado o tratamientos superficiales sobre el liner, y distribución de finos. Más adelante, en la sección de aditivos se mencionará la influencia de los aditivos de retención en el índice de explosión de los liners.

Para los testliner producidos, la adición de CNF y CMF incrementó la resistencia a la tracción, elongación y TEA, siendo mayor el incremento con la adición de CNF en los empastes con mayor porcentaje de fibra reciclada, y de CMF, en el empaste con PAR.

Las propiedades críticas en un papel onda son el ICMT y el ISCT-DT. En este trabajo se evaluó el índice CMT0. En la Figura 3 se muestran los cambios alcanzados con las formulaciones. Se observa que la fábrica 1 con la adición de CNF y CMF mejora significativamente los índices evaluados.

En el caso del papel onda obtenido con el empaste de la fábrica 2, la adición de CNF y CMF mejora los índices CMT0 y SCT-DT respecto del control, produciendo el mismo cambio el agregado de CNF y CMF. Con

el empaste de la fábrica 3 la adición de CNF/CMF mejora significativamente el índice SCT-DT con una ligera mejora en el índice CMT0.

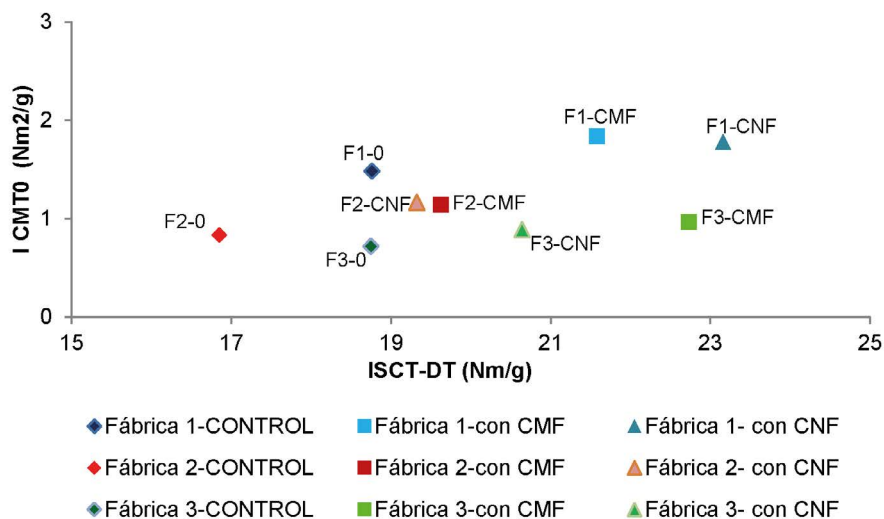


Figura 3. Evolución de los I. CMT0 e I. SCT-DT en papeles onda de 3 fábricas

Los valores de SCT del papel onda de PAR con adición de CMF y CNF fueron comparables con calidades de onda semiquímico (19,6 Nm/g y 20,5 Nm/g cuando se adicionan CMF y CNF respectivamente). Si se compara con papel onda derivado de reciclado, esta muestra podría incluirse en la calidad medium de altas prestaciones 2.

Finalmente, la fábrica 5 solo determina RCT y CMT0 como parámetros de calidad. La adición de CMF incrementó en un 21,4 % el valor de RCT, superando el valor máximo dentro de las especificaciones para corrugado doméstico que comercializa esta empresa. Sin embargo, los valores de CMT0 se mantuvieron en la calidad más baja incluso con la adición de CMF (1,36 Nm²/g), lo que podría estar indicando un problema de retención.

Inconvenientes en los sistemas de retención

Los aditivos son la clave del éxito cuando se busca maximizar alguna propiedad específica o simplemente mantener el papel dentro de los estándares del mercado. Por lo tanto, a pesar de ser un complemento en la máquina de papel, tienen gran influencia en dos aspectos fundamentales: productividad y calidad.

Los aditivos más comunes en las líneas de proceso estudiadas incluyeron almidón catiónico, agentes de retención y drenado, coagulantes, flocculantes, encolantes, agentes de resistencia en seco y aditivos adicionales como colorantes y auxiliares. El punto de dosificación varía de acuerdo con los diferentes sistemas empleados en máquina de papel. En la Figura 4 se observa un esquema general para la fabricación de papel onda con todos los puntos de aplicación (1 al 6) (Gullichsen y Paulapuro, 2000).

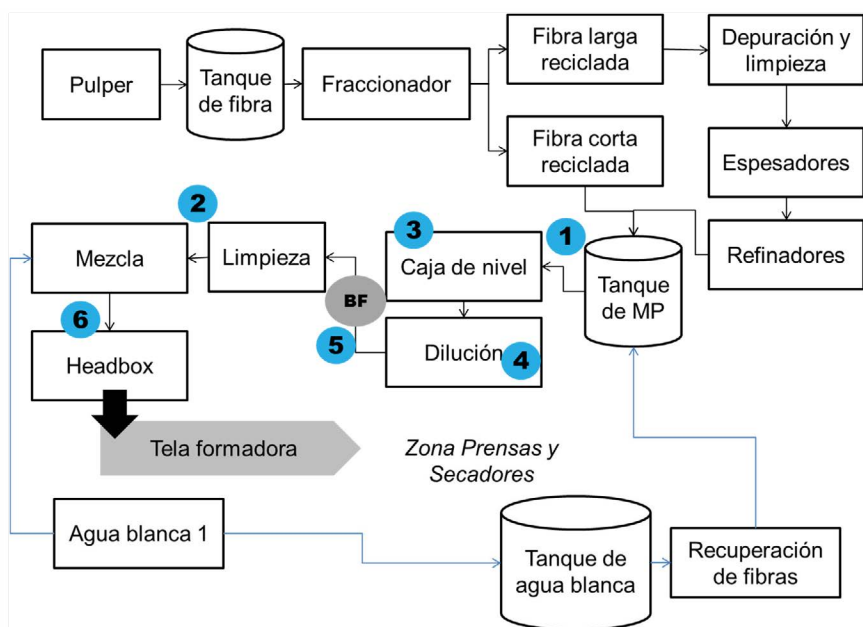


Figura 4. Puntos para dosificación adaptada de (Gullichsen y Paulapuro, 2000)

En todos los casos, la adición de CNF y CMF fue realizada en el tanque de materia prima (Tanque de MP), previa incorporación de los aditivos

funcionales. El agregado de CNF y CMF reduce el drenado de agua en la tela formadora. Los incrementos observados en el grado Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) para los diferentes empastes se indican en la Figura 5.

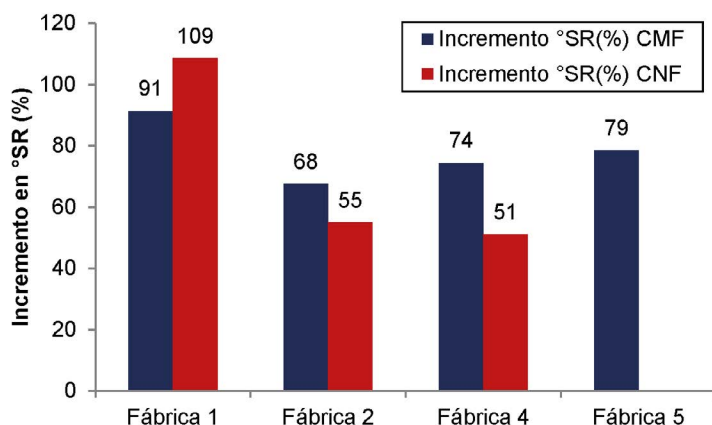


Figura 5. Incrementos en el $^{\circ}\text{SR}$ por adición de CNF y CMF en los empastes

A excepción de la Fábrica 3, se observaron incrementos mayores al 50 % en el $^{\circ}\text{SR}$ cuando CNF y CMF se incorporaron al empaste. Estos altos porcentajes indican que la velocidad de drenado se reduce a más de la mitad. El efecto del tiempo requerido para eliminar el agua en la formadora de hojas fue otro indicativo de los problemas de drenado al adicionar CNF y CMF a los empastes. A modo de prueba, se realizó una evaluación de sistemas de retención en uno de los empastes (Fábrica 1), donde se utiliza 100 % fibra reciclada y se adiciona CNF (Tabla 4).

Tabla 4. *Evaluación de sistemas de retención*

Tipo de sistema de retención		Incremento en tiempo de drenado (%)
C	Sistema utilizado en planta actualmente	318
R1	Simple (Polímero catiónico de densidad de carga media)	161
R2	Simple (Polímero catiónico de densidad de carga media): dosis duplicada a R2	84,8
R3	Dual: Polímero catiónico de alta densidad de carga + Sílice coloidal	75,8
R4	Simple (Polímero catiónico con alta densidad de carga)	57,6
R5	Simple (Polímero catiónico con alta densidad de carga): dosis duplicada	3,03

Esto demuestra la importancia de la optimización en la utilización de agentes de retención previa etapa de escalado a máquina de papel. En este sentido, se debe realizar un análisis de costos para los aditivos empleados y la influencia de su incorporación en las propiedades físico-mecánicas.

Comparación con acciones de refino industrial en pulpas

Una de las operaciones que se busca evitar adicionando CNF y CMF es el refino de las fibras recicladas que componen un empaste. Tradicionalmente, la mayoría de las fábricas que utiliza fibra 100 % reciclada refina la fibra larga, luego de una etapa de fraccionamiento y limpieza. Los ciclos de refino involucran la fibrilación externa e interna de la fibra logrando una mayor área de enlace que permite el incremento en algunas propiedades mecánicas, acciones que tienden a mejorar la calidad de la fibra reciclada reducida por los efectos y hornificación de la misma.

Sin embargo, los ciclos de refino para fibras recicladas no son infinitos: el uso de varios ciclos de refino causa daños irreversibles a la fibra, disminuyendo su vida útil (Ehman et al., 2020). En la Figura 6 se observa un ejemplo de la variación de dos parámetros críticos de los papeles onda y liner con la utilización de diferentes empastes donde se refina la pulpa de fibra corta (FC), de fibra larga (FL) y de ambas. Como ensayo de control simplemente se añade CNF o CMF a un empaste 100 % sin refino.

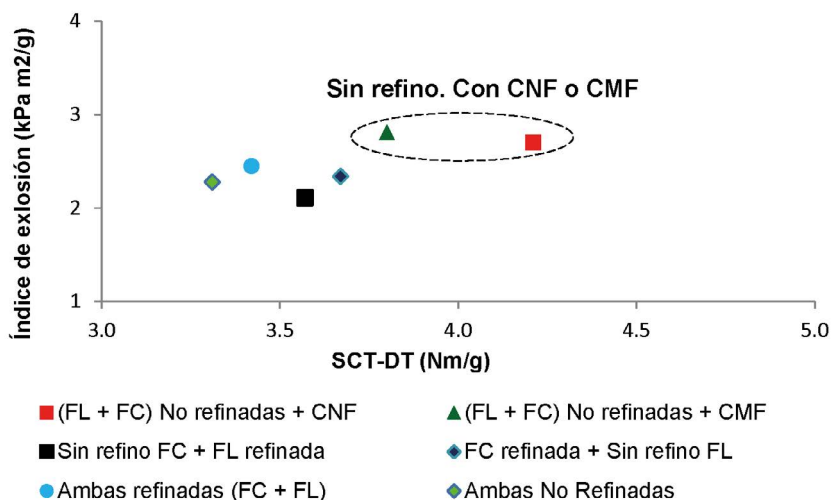


Figura 6. Comparación de efectos de refino en el empaste

Se observa que las propiedades resultan mejoradas en aquellas muestras donde solo se añade CNF y CMF sin refinar las fibras que componen el empaste.

Desafíos

La producción industrial de CMF y CNF presenta dos desafíos tecnológicos de alto impacto. El primer desafío es el elevado consumo energético de la microfibrilación. Numerosos estudios han evaluado el efecto de aplicar pretratamientos en las pulpas con el fin de reducir estos costos, los que pueden incluir acciones químicas y enzimáticas.

Por otro lado, el segundo desafío es el elevado contenido de agua en el producto final, lo que incrementa el costo de transporte. En este caso se recomienda la microfibrilación in situ (en la planta de papel) utilizando refinadores de discos del sector máquina o la instalación de la planta en cercanías de estos mercados posibles. En este caso se deberá realizar una evaluación de localización, teniendo en cuenta factores como costos energéticos, disponibilidad de mano de obra, servicios de agua en la zona, etc. (Tabla 5).

Tabla 5. Factores para la toma de decisiones en la instalación de una fábrica de CMF

Nivel de Influencia	Alto	Medio	Bajo
Medio y costo de transporte			
Disponibilidad y costo de mano de obra			
Costo de insumos			
Disponibilidad de materias primas			
Cercanía del mercado			
Factores ambientales			
Eliminación de residuos			
Costo, disponibilidad y topología del terreno			
Estructura impositiva y legal			
Disponibilidad y costos energéticos			
Disponibilidad y costos de servicios de agua			
Condiciones sociales y culturales			
Sistemas de apoyo (seguridad, calles, redes, etcétera)			

La fabricación in situ de CMF puede llevarse a cabo con las mismas pulpas utilizadas en el empaste o utilizando pulpas comerciales. Otra de las estrategias de obtención de CMF es a través de biorrefinerías lignocelulósicas (Clauser et al., 2021). En estos establecimientos se aprovecha integralmente la materia prima, por lo tanto, además de obtener CMF es posible la producción de una amplia gama de productos.

Conclusiones

La aplicación en masa de CNF o CMF incorpora mejoras en las propiedades mecánicas de papeles de embalaje, tales como papeles onda o liner fabricados de fibras con bajas resistencias como fibras recicladas o quimimecánicas. El empleo de estos nano/micro aditivos permite utilizar empastes libres de fibra virgen, eliminar las acciones de refino y lograr mejores calidades utilizando menores gramajes. Sin embargo, a pesar de que estos materiales resultan altamente beneficiosos para ser incorporados en la línea de proceso, aún se presentan numerosos desafíos a resolver para alcanzar la producción industrial, como la mejora en el drenado y los costos de energía y transporte.

Referencias

- Alberto Zumeta. (2008). *Manual de Elaboración del Cartón Ondulado. 1.*
- Andrés Sanguinetti. (2022, April 19). Grupo Ledesma anticipa un año “desafiante” para sus negocios. <https://www.iprofesional.com/negocios/360947-grupo-ledesma-anticipa-un-ano-desafiante-para-sus-negocios>
- Balea, A., Fuente, E., Concepcion Monte, M., Merayo, N., Campano, C., Negro, C., & Blanco, A. (2020). Industrial Application of Nanocelluloses in Papermaking: A Review of Challenges, Technical Solutions, and Market Perspectives. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 526, 25(3), 1–30. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25030526>
- Balea, A., Sanchez-Salvador, J. L., Monte, M. C., Merayo, N., Negro, C., & Blanco, A. (2019). In Situ Production and Application of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Production. *Molecules*, 24(9). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES24091800>
- Borregaard. (n.d.). *Cellulose fibrils - Borregaard*. Retrieved January 29, 2024, from <https://www.borregaard.com/product-areas/cellulose-fibrils/>
- Cellulose Lab. (n.d.). *Cellulose Lab | Nanocellulose, Cellulose NanoCrystal (CNC or NCC), Cellulose Nanofibrils (CNF) and Bacterial Cellulose (BC) Supplier – Provide the most diversified nanocellulose products / cellulose nanomaterials in the market*. Retrieved January 29, 2024, from <https://www.celluloselab.com/>
- Cepi Container Board. (2014). *Lista europea de papeles para cartón ondulado*. <http://cepi-containerboard.org>
- Cepi Container Board. (2021). *European Database for Corrugated Board Life Cycle Studies*.
- Clauser, N. M., Felissia, F. E., Area, M. C., & Vallejos, M. E. (2021). Design of nano and micro fibrillated cellulose production processes from forest industrial wastes in a multiproduct biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 167, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.CHERD.2020.12.003>
- Ehman, N. V., Felissia, F. E., Tarrés, Q., Vallejos, M. E., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., & Area, M. C. (2020). Effect of nanofiber addition on the physical–mechanical properties of chemimechanical pulp

- handsheets for packaging. *Cellulose*, 27(18), 10811–10823. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03207-5/FIGURES/6>
- Fiberlean. (n.d.). Fiberlean. Retrieved January 29, 2024, from <https://www.fiberlean.com/>
- G. Mistrorigo. (2020). *Curso de Proceso de Fabricación de Cartón Corrugado*. CA-FCO: Cámara Argetnina de Fabricación de CARTón Corrugado. 1–182.
- Gullichsen, J., & Paulapuro, H. (2000). Book 8 Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End Series editors Foreword.
- Kruger Inc. (n.d.). *The FiloCell advantage - Biomaterials - Kruger Inc.* Retrieved January 29, 2024, from <https://biomaterials.kruger.com/products/the-filocell-advantage/>
- Maite Martínez. (2022, February 14). *Quantum completa la conversión de Papresa hacia el papel de embalaje*. https://www.eleconomista.es/pais_vasco/noticias/11614124/02/22/Quantum-completa-la-conversion-de-Papresa-hacia-el-papel-de-embalaje.html
- Mark R. Hahn. (2022, June 7). *Paper Industry in Transition – May 2022 M&A Activity. The Target Report*. <https://www.thetargetreport.com/2022/06/paper-industry-in-transition-may-2022-m.html>
- Metsä Board. (n.d.). *The global packaging market | Metsä Board*. Retrieved January 29, 2024, from <https://www.metsagroup.com/metsaboard/investors/operating-environment/global-packaging-market/>
- Mundo Papelero. (2022, June 19). Stora Enso evalúa conversión de máquina papelera de periódico a embalaje en Bélgica - Mundopapelero.com. <https://mundopapelero.com/stora-enso-evalua-conversion-de-maquina-papelera-de-periodico-a-embalaje-en-belgica/>
- Papel Prensa S.A. (N.D.). *Papel para Embalaje*. Retrieved January 29, 2024, from <https://www.papelprensa.com/embalaje.php>
- Popil, R. (n.d.). *What's important in liner and medium physical properties*.
- Saito, T., & Isogai, A. (2004). TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 5(5), 1983–1989. <https://doi.org/10.1021/BM0497769/ASSET/IMAGES/LARGE/BM0497769F00009.JPEG>
- Sanchez-Salvador, J. L., Balea, A., Monte, M. C., Negro, C., Miller, M., Ol-

- son, J., & Blanco, A. (2020). Comparison Of Mechanical And Chemical Nanocellulose As Additives To Reinforce Recycled Cardboard. *Scientific Reports* 2020 10:1, 10(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60507-3>
- Sergio Ginés Cosín. (2017). *Descripción y optimización del uso de cartón en envase y embalaje*. 1–65.
- Tarrés, Q., Area, M. C., Vallejos, M. E., Ehman, N. V., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2020). Lignocellulosic nanofibers for the reinforcement of brown line paper in industrial water systems. *Cellulose*, 27(18), 10799–10809. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03133-6/FIGURES/6>
- Twede, D., Selke, S. E. M., Kamdem, D.-P., & Pira, S. (n.d.). *SECOND EDITION CARTONS, CRATES and CORRUGATED BOARD Handbook of Paper and Wood Packaging Technology David Shires, BA (Hons)*.
- University of Maine. (n.d.). UMaine Nanomaterial Pilot Plant - The Process Development Center - University of Maine. Retrieved January 29, 2024, from <https://umaine.edu/pdc/nanocellulose/umaine-nanomaterial-pilot-plant/>
- Zanuttini, M., Antúnez, C., Clemente, A., Torres, Antonio. L., Ferreira, P., & Mochiutti, P. (2008). Propiedades del Papel. In *Panorama de la industria de celulosa y papel en iberoamérica*.

Capítulo 3

Nanocelulosa de bagazo de Agave tequilana weber variedad Azul: Una alternativa innovadora y sustentable en el manejo de la biomasa de la zona occidente de México

Sulbarán-Rangel Belkis¹

García Enríquez Salvador²

*Jiménez Amezcua Rosa María^{*3}*

Lomeli Ramírez María Guadalupe¹

Rentería Urquiza Maite⁴

Palacios Hinestroza Hasbleidy⁵

<https://doi.org/10.61728/AE20246044>

¹ Departamento de Agua y Energía, Centro Universitario de Tonalá, Universidad de Guadalajara, Tonalá C.P. 45425, Jalisco, México.

² Departamento de Madera, Celulosa y Papel del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Zapopan, C. P. 45220, Jalisco, México.

³ Departamento de Ingeniería Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, C. P. 44430, Jalisco. México. *Autor de correspondencia: rosa.jamezcua@academicos.udg.mx

⁴ Departamento de Química. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco. México.

⁵ Departamento de Ingeniería Biológica, Sintética y de Materiales, Centro Universitario de Tlajomulco. Universidad de Guadalajara. Tlajomulco de Zúñiga, C. P. 45670, Jalisco, México.

Resumen

Es importante reflexionar sobre la producción de grandes volúmenes de biomasa que se generan en la producción del tequila, los cuales tienen como destino final el suelo y los cuerpos de agua, considerados como elementos básicos de todo ecosistema; catalogando a la industria tequilera como una de las industrias más contaminantes en el occidente de México. Según datos del Consejo Regulador de Tequila (CRT)⁶ en el 2021 se usaron casi un millón de toneladas de agave y se generaron aproximadamente 9418 toneladas de bagazo de agave. Estos residuos son grandes contaminantes para el medioambiente si no son tratados y/o aprovechados eficientemente. Este capítulo, resulta ser un compendio donde se analizan diferentes estudios para la obtención de nanotecnología obtenida de la biomasa agroindustrial generada por los residuos de la industria tequilera, convirtiéndolos en una oportunidad de innovación y transferencia de tecnología que permite la reintegración de estos materiales a la cadena productiva. Por lo que, el empleo de la biomasa del Agave tequilana Weber variedad azul, presenta una oportunidad en la investigación básica y aplicada, así como en el desarrollo tecnológico. Sin embargo, es necesario realizar estudios que permitan la optimización de estos procesos, así como realizar los estudios de factibilidad técnico-económica circular y de sustentabilidad para la obtención de nanomateriales a partir de los residuos provenientes de la explotación del agave.

Introducción

El cultivo del Agave tequilana Weber resulta ser un sistema de producción ligado necesariamente a la propia historia del Occidente Mexicano

⁶ El Consejo Regulador del Tequila, A.C. (CRT) es la organización dedicada a inspeccionar y certificar el cumplimiento con la Norma Oficial del Tequila, así como a promover la calidad, la cultura y el prestigio de la bebida nacional por excelencia. <https://www.crt.org.mx/>

y del propio País. Un cultivo que por sí mismo da belleza a los entornos y escenarios regionales. Cargado de simbolismos, tradiciones y leyendas, pero también en la actualidad a través de su transformación industrial a tequila, visto desde una visión puramente economicista se transforma en un baluarte y captador de divisas para la nación. Sin embargo, el proceso industrial al que es sometida la piña del agave es un generador de subproductos, que sin un manejo idóneo se convierte en un peligro real para la estabilidad del ecosistema a mediano y largo plazo, ya que son una fuente contaminante para los recursos naturales y el medioambiente regional. Diferentes investigaciones han abordado el manejo que se le debe dar a los subproductos.

No obstante, lo incipiente de ello no ha permitido llegar a conclusiones contundentes. Paradójicamente, en la región occidental del país conviven hombro con hombro los escenarios agaveros y la industria del tequila, con unidades familiares campesinas que día a día diseñan y operan estrategias de sobrevivencia de reproducción social que en la mayoría se caracterizan por privilegiar un aprovechamiento racional y holístico de los recursos naturales tendientes a la estabilidad del ecosistema y donde la visión economicista solamente es parte de una visión integral.

Sin embargo, es importante reflexionar sobre la producción de grandes volúmenes de biomasa que se generan en la producción del tequila, y la disposición final de los residuos debido a que, según la Secretaría Mexicana de Agricultura, la exportación de tequila y mezcal representó 1.146 millones de dólares en los primeros cinco meses de 2021. Según Warren-Vega et al., 2022, a finales de este mismo año se incrementó la producción del tequila con un record histórico de 527.1 millones de litros. Por lo que actualmente es el tercer producto agroalimentario con más demanda extranjera, solo por detrás de la cerveza y el aguacate (INEGI, 2022).

Varios factores contribuyeron a este importante desarrollo, como el establecimiento de una Denominación de Origen, la primera otorgada en México, (NOM-006-SCFI, 2012),⁷ una internacionalización de la industria, un Consejo Regulador del Tequila¹ que cuida la calidad y la autenticidad, y una Cámara Nacional de la Industria Tequilera⁸ que promueve entre otras

⁷ Norma Mexicana (de la Federación, M. D. O. (2012). NOM-006-SCFI-2012. Norma Oficial Mexicana: Bebidas alcohólicas-Tequila-especificaciones).

⁸ Cámara Nacional de la Industria Tequilera.

cosas esta bebida, sobre todo fuera del país. En este sentido, las denominaciones de origen mexicanas se encuentran protegidas y registradas internacionalmente. El tequila está registrado desde el 13 de abril de 1974 (Álvarez-Ainza, 2017). Para obtener un litro de tequila se requiere en promedio 4-6 kg de la materia prima conocida como piñas de agave, generando de 3 a 4 kg en base húmeda de un residuo sólido denominado bagazo de agave. El bagazo de agave es un material de aspecto fibroso con altos contenidos de humedad y está principalmente formado por 42 % de celulosa, 20 % de hemicelulosa y 21 % de lignina (Hernández et al., 2018). El mayor porcentaje corresponde a la celulosa, este es un polímero de gran interés debido a su abundancia y su capacidad de ser aislado a escala nanométrica, debido a su estructura jerárquica. Las fibras de celulosa y nanocelulosa son un componente estructural formado por un proceso de manufactura celular, biogénesis celular, estabilizado por enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waal. (Salas et al., 2014). Por lo tanto, el objetivo de esta revisión es mostrar los antecedentes sobre el uso y métodos de transformación del bagazo de agave y sus avances en cuanto a las investigaciones relacionadas con la nanocelulosa de bagazo de agave.

La industria tequilera historia e impacto económico, social y ambiental

El *Agave tequilana* pertenece a la familia de las agavaceas agrupado en el orden de las Asparagales. Este género lo constituyen 197 taxas: 136 especies, 26 subespecies, 29 variedades y 7 formas (Pérez y Del Real, 2007). El género *Agave* fue descrito por primera vez por Carl Linnaeus en 1753 (Vázquez-Acosta et al., 2020). La especie tequilana fue descrita por Weber en 1902 (Pérez y Del Real, 2007). Las especies de este grupo se caracterizan por sus hojas angostas y rígidas, radialmente extendidas desde la base; se caracterizan además por sus panículas relativamente pequeñas, abiertas, bractéoladas y ramificadas. Es una planta acaule (de tallo tan corto que parece inexistente, de tal forma que las hojas nacen a ras del suelo), multianual y de lento crecimiento, con un ciclo biológico de 6 a 15 años, terminando en la floración de la planta (Pérez y Del Real, 2007; Del Real 2019).

Agave tequilana variedad azul, es utilizada como materia prima para la elaboración de tequila, se establece como territorio de origen el comprendido por el estado de Jalisco; los municipios de Abasolo, Ciudad Manuel

Doblado Cuernámaro, Huanimaro, Pénjamo y Purísima del Rincón, del estado de Guanajuato; los municipios de Briseñas de Matamoros, Chavinda, Chilchota, Churintzio, Cotija, Ecuandureo, Jacona, Jiquilpan, Maravatio, Nuevo Parangaricutiro, Numanán, Pajacuarán, Peribán, La piedad, Régules, Los Reyes, Sahuayo, Tancítaro, Tangamandapio, Tangancícuelo, Tanhuato, Tingüindín, Tocumbo, Venustiano Carranza, Villamar, Vistahermosa, Yurécuero, Zamora, Zináparo y Marcos Castellanos, del estado de Michoacán; los municipios de Ahuacatlán, Amatlán de Cañas, Ixtlán, Jala, Jalisco, San Pedro de Lagunillas, Santa María del Oro y Tepic, del estado de Nayarit; y los municipios de Aldama, Altamira, Antiguo de Morelos, Gómez Farías, González, Llera, Mante, Nuevo Morelos, Ocampo, Tula y Xicoténcatl del estado de Tamaulipas. Solamente en esos municipios se puede utilizar la materia prima para la elaboración del tequila (CRT, 2022). En la Figura 1 se encuentran identificados los 5 estados con la denominación de origen para la producción del tequila.



Figura 1. Estados con denominación de origen para el cultivo del *Agave tequilana* Weber var. Azul y la producción de tequila (CRT, 2022)

En los últimos años, el consumo agave y la producción de tequila se ha incrementado notablemente y ha contribuido al desarrollo agrícola e industrial de México, pero especialmente del estado de Jalisco. En 1995, la industrialización de pencas de agave fue de 278.7 toneladas, en 2010 fue de 1015.1 toneladas, en 2020 de 1407.0 toneladas y para 2021 fue de 2018.7 toneladas (CRT, 2022), observándose un incremento constante en los últimos 10 años.

El tequila se clasifica en dos tipos, de acuerdo con su elaboración: tequila 100 % de agave, aquí se usan exclusivamente los azúcares del Agave tequilana Weber var. azul para su producción; y el tequila, al que se le adicionan hasta un 49 % de otros azúcares que no son de agave como glucosa, piloncillo o sacarosa (Bowen y Zapata 2009; Pinal y Gschaedler, 1998). En la Figura 2 se puede observar la tendencia del consumo de Agave tequilana Weber var. Azul para la producción de tequila y tequila 100 %.

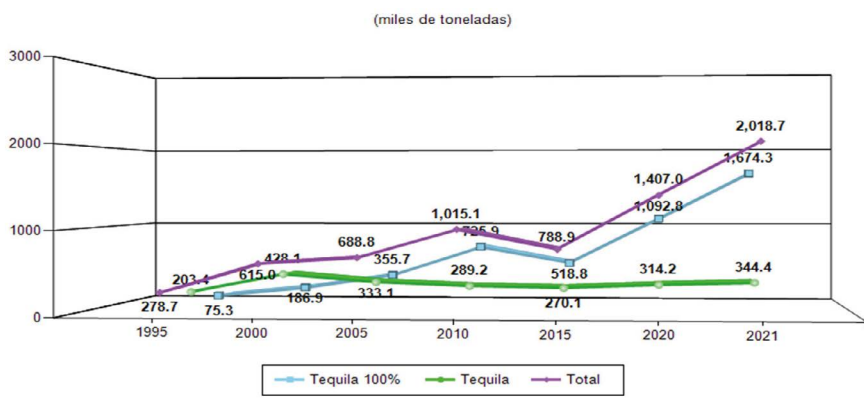


Figura 2. Consumo de Agave para Tequila y Tequila 100 % de Agave (CRT, 2022)

En la Figura 2 se puede observar que, en los últimos 25 años el mercado de producción de tequila ha tenido un incremento significativo. Desafortunadamente, este explosivo crecimiento de la industria tequilera implica el desatendido manejo y disposición de dos de los principales subproductos: bagazo de agave y vinazas tequileras (Palacios et al., 2019). Pese al alto poder contaminante de estos dos residuos, muy pocas empresas han resuelto con éxito su manejo. Los métodos más empleados para el manejo de estos subproductos son la separación de sólidos sedimentables y diges-

tión anaerobia, seguida por lagunas de aireación o lodos activados. En lo referente al manejo del bagazo, la mayoría de las grandes y medianas empresas han optado por el compostaje como recurso para disponer de estos, los sólidos sedimentables o los biosólidos de las plantas de tratamiento (Iníguez, et al. 2019).

Bagazo de agave como fuente de celulosa

En la Figura 3 se muestra la imagen de una planta de agave weber variedad azul. Esta planta es de tipo xerófila (que crece en zonas áridas y cálidas) de hojas rígidas color azul-verdoso originado por un alto contenido de ceras las cuales impiden que la planta pierda agua, son delgadas y casi planas a estas se les conoce como “pencas”; mide aproximadamente 1.25 m de largo y 10 cm de ancho y tiene una espina terminal de color rojo oscuro de 2 cm (Bautista et al., 2001).



Figura 3. *Planta de Agave tequilana Weber variedad azul*

En México la principal materia prima para la elaboración de tequila es el *Agave tequilana Weber* variedad azul, el cual es la única especie autorizada para ser usada en la producción de tequila. La elaboración del tequila juega un papel muy importante en el desarrollo social, cultural y económico no solo de los estados productores, sino de todo el país (Zurita et al., 2022). Del 100 % de la producción de bebidas alcohólicas en México, 18.6 %

corresponde al tequila y al mezcal, siendo la segunda actividad económica más importante de este grupo de bebidas; de este 18.6 %, el 86 % consiste en producción de tequila. De igual manera la industria del tequila generó en México, casi 6000 empleos en 2018 (Instituto Nacional de Estadística y Geografía y Consejo Agroalimentario de Jalisco, 2019). A pesar de la importancia que tiene la producción de tequila en México, dicha producción implica ciertos inconvenientes. Estos inconvenientes consisten principalmente en la generación de residuos perjudiciales para el medioambiente, destacando las vinazas tequileras y el bagazo (Figura 4).



Figura 4. Subproductos obtenidos después de la elaboración del tequila A: vinazas tequileras; B: Bagazo de *Agave tequilana* Weber

Debido a la gran producción de tequila en el estado de Jalisco en México, el bagazo de agave es una fuente abundante de biomasa lignocelulósica (Aleman-Nava et al., 2018; Hernández et al., 2018; Robles-García et al., 2018). El bagazo es un subproducto sólido de naturaleza fibrosa que se obtiene después de la molienda de la piña del agave y extracción de los azúcares fermentables en la fabricación del tequila (Aleman-Nava et al., 2018). Se estima, que la biomasa fibrosa que resulta de la molienda de la piña del agave es equivalente al 40 % del peso total en base húmeda (Iñiguez-Covarrubias et al., 2001).

El bagazo de agave, por su alta disponibilidad, tradicionalmente siempre ha implicado serios problemas para esta industria, porque su disposición final requiere altos costos de manejo (Zamora Natera et al., 2010). Convirtiéndose esto en un problema de contaminación ambiental ya que

la mayor parte de este residuo termina como desecho en tiraderos clandestinos debido a la poca regulación ambiental. Esto ocasiona efectos negativos a la fertilidad de tierras de cultivo (Gobeille et al., 2006), contaminación por lixiviados y riesgos fitosanitarios por la inadecuada incorporación de este material al suelo (Zamora Natera et al., 2010; Zurita et al., 2022).

No obstante, y con base en su composición química se sabe que el bagazo de agave contiene (celulosa 44.5 %, hemicelulosa 25.3 % y lignina; 20.1 % (Palacios Hinestroza et al., 2019; Hernández et al., 2018). por lo cual se ha tratado de diversificar sus aplicaciones en diferentes áreas. Por ejemplo, para la producción de biopolímeros, elaboración de composta, alimentación animal, generación de biocombustibles (Alemán-Nava et al., 2018; Iñiguez-Covarrubias et al., 2001). Material de refuerzo y recientemente se estudia para la producción de nanofibras y nanocristales de celulosa (Palacios Hinestroza et al., 2019; Lomelí-Ramírez et al., 2018; Hernández et al., 2018; Robles-García et al., 2018).

Obtención de celulosa a partir de bagazo de agave

La celulosa de bagazo de agave como cualquier fuente vegetal puede obtenerse por procesos químicos o mecánicos. La principal función de utilizar procesos químicos para la deslignificación de materiales lignocelulósicos es separar de la pared de las células vegetales la celulosa, la hemicelulosa y la lignina como se observa en la Figura 5.

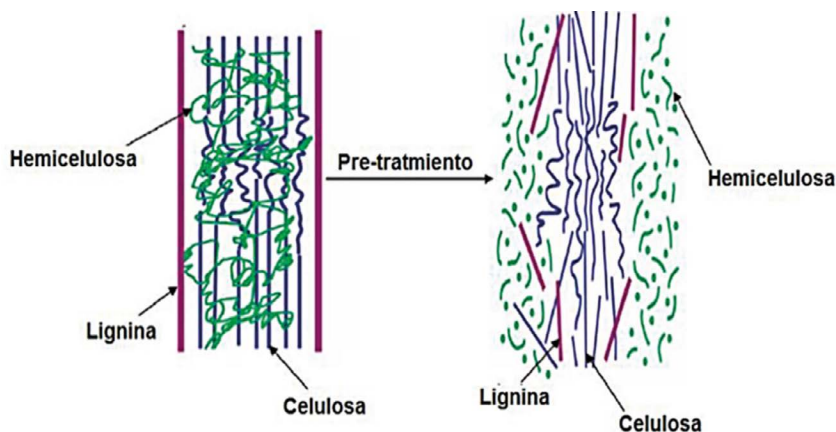


Figura 5. Representación del fraccionamiento del material lignocelulósico (Kumar et al., 2009)

Se conocen varios procesos para la obtención de celulosa. Para el caso del bagazo de agave se han reportado la utilización de los siguientes métodos de extracción:

- Método organosolv, (órgano = orgánico y solv = solvente) también conocido como “ALL CELL” es un proceso de deslignificación en el que se utiliza agua y solventes orgánicos con bajo punto de ebullición (etanol, metano, acetona, ácido acético, etc.) los cuales tienen la función de remover lignina, hemicelulosas y extraíbles de los materiales lignocelulósicos y así poder individualizar las fibras de celulosa. La ventaja de utilizar este tipo de disolventes es que son fáciles de recuperar por destilación (Palacios Hinestroza et al., 2019; Hernández et al., 2018; Robles et al., 2018).
- Método alcalino: el pulpeo alcalino se caracteriza por el uso de hidróxido de sodio, para la obtención de celulosa de bagazo de agave se ha empleado NaOH (19 a 23 %) y antraquinona (0.1 %), hidromodulo de 1:5 y 1:8, en un digestor por 90 o 150 minutos a 170 ± 5 °C (Lomelí et al., 2018; Gallardo et al., 2019). Otra metodología que se ha reportado es usar una proporción de 1:10 de agua destilada e hidróxido de sodio con una temperatura de 195 °C y tiempo de 1 h en un reactor tipo Jaime (Hernández et al., 2018).
- Método con clorito de sodio: para este método se utiliza soluciones que contengan clorito de sodio (NaClO_2) y ácido acético para eliminar la lignina del bagazo de agave (Robles-García et al., 2018). Seguido se realiza una extracción de hemicelulosas y banqueo de las fibras de bagazo de agave (Hernández et al., 2018).

La celulosa de bagazo de agave, también puede ser extraída por otro método comúnmente empleado para evaluar el contenido de α -celulosa y hemicelulosa de materiales lignocelulósicos. El cual consiste en pesar 70 g de bagazo de agave y se colocan en un matraz de 2 L, se agregaron 1000 mL de solución A (ácido acético 1.049M e hidróxido de sodio 0.5M) y 100 mL de solución B (hipoclorito de sodio 20 % p/v), Se adicionan 100 mL de la solución B a los 45, 90, 150 y 210 min y se lleva a cabo la digestión a una temperatura de 70 °C. El contenido de holocelulosa (α -celulosa+hemicelulosas) de las fibras se obtiene tratando la fibra con NaClO_2 (20 %

p/v) y NaOH (0,5 M). El contenido de α -celulosa de la fibra se extrae mediante un tratamiento posterior de las fibras con NaOH (17,5 % p/v) para eliminar las hemicelulosas. Posteriormente se agregan 1500 mL de agua para detener la reacción, los sólidos se filtraron y son lavados con agua, ácido acético, agua y acetona hasta obtener un líquido transparente, y finalmente se colocan en una estufa a 105 °C por 24 h para determinar el contenido de celulosa (Montaño-Leyva et al., 201; Robles-García et al., 2018).

Las cocciones se deben realizar en recipientes a presión de acero inoxidable de 1 L y se sumergen en un baño de aceite caliente para controlar la temperatura. El tiempo hasta la temperatura máxima oscila entre 20-30 min, y el tiempo a la temperatura máxima debe ser entre (165, 175 y/o 185 °C) se sugiere variar el tiempo entre 45 min a 3 h. Todas las cocciones se deben realizar en una proporción de licor a agave de 7:1. Las condiciones para la cocción kraft son 20 % de álcali activo y 25 % de sulfuro. La cocción con etanol organosolv se realiza con etanol acuoso al 50 % (v/v), la cocción con soda al 20 % de concentración de hidróxido de sodio (sobre la base de una carga de agave, secado al horno) y la cocción con soda-etanol al 20 % de hidróxido de sodio. concentración (basada en carga de agave, base seca al horno) en etanol acuoso al 50 % (v/v) (Idarraga et al., 1999).

La extracción de compuestos en el bagazo de agave influye en la morfología de las fibras del material. Se ha reportado que las fibras de celulosa de bagazo de agave están en el orden de 0.5-0.6 mm según los análisis de calidad de la fibra (FQA) (Hernández et al., 2018; Kestur G et al., 2013). La estructura y morfología de las fibras del bagazo de agave, se pueden observar mediante la realización de imágenes en el microscopio electrónico de barrido (SEM). En la Figura 6A se aprecian, fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de agave, en la escala de 200 μ m se visualiza como las fibras son aplanadas y algunas presentan porosidad propia de las estructuras vasculares de la planta de agave. Además, en la Figura 6 B y C se observa el giro helicoidal de las microfibrillas para conformar las fibras de celulosa. Al realizar un acercamiento de 10 μ m a una fibra, en la Figura 6D, es posible identificar con más detalle las microfibrillas.

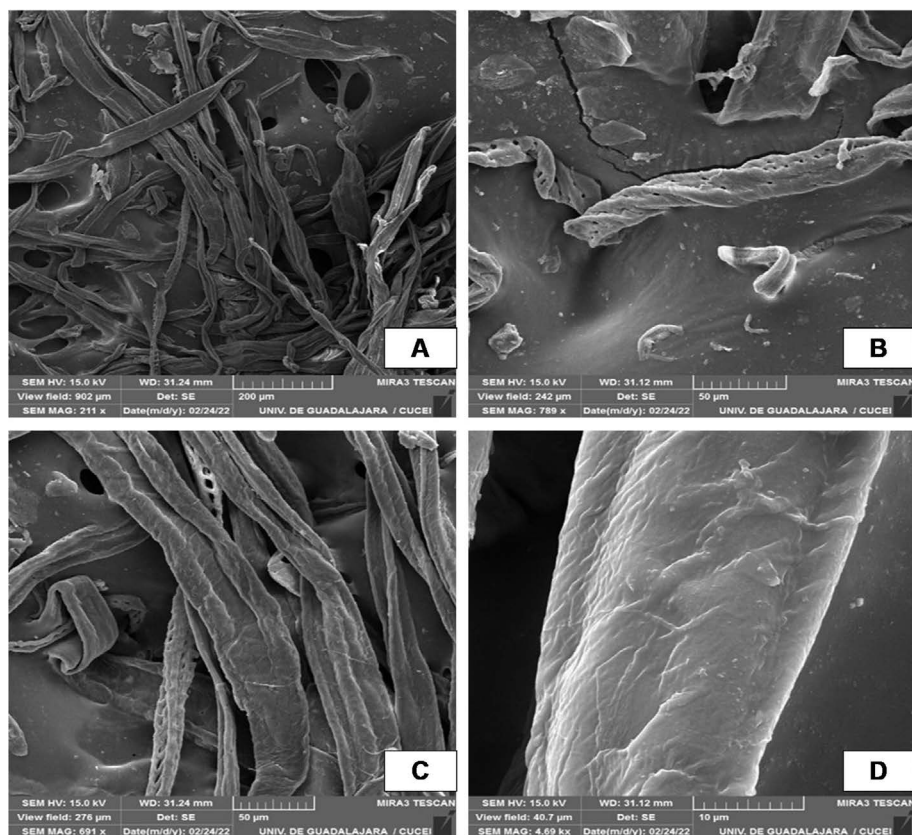


Figura 6. Morfología de fibras de celulosa de bagazo de agave: A) 200 μm , B) y C) 50 μm , y D) 10 μm

La cristalinidad y el grado de polimerización son dos parámetros principales para afectar las propiedades de la celulosa. El grado de polimerización (DP por sus siglas en inglés degree of polymerization) se refiere a la longitud de la cadena del polímero que está determinada por el número de unidades que se repiten en la cadena y la cristalinidad se dará por el orden de las moléculas en la cadena. Se ha reportado que la celulosa de agave tiene una cristalinidad de entre 65 y 70 %, (Palacios et al., 2019; Kestur et al., 2013). En cuanto al DP, se ha reportado que la celulosa de bagazo de agave está entre 500 a 650 unidades, la cual depende del método de extracción; y desempeña un papel importante en la hidrólisis y modificación de la celulosa (Hernández et al., 2018).

Nanocelulosa a partir de bagazo de agave

La celulosa se puede modificar a escalas nanométrica por diferentes métodos y obtener nanocelulosa. El término nanocelulosa se refiere a un material que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico. Las cadenas de las moléculas de nanocelulosa están en forma tubular alargada teniendo una marcada relación de aspecto longitud-diámetro. La tendencia o magnitud típica del diámetro es de 10 a 20 nanómetros y la de su longitud es de 10 veces o más, la de su diámetro. Esta propiedad geométrica de la molécula la hace muy sensible a diferentes campos de aplicación (Moon et al., 2011; Salas et al., 2014). La nanocelulosa obtenida del bagazo de agave se pueden clasificar en dos subcategorías principales que dependen de las dimensiones, funciones, métodos de obtención y condiciones de procesamiento.

Nanocristales de celulosa de bagazo de agave (NCC)

El proceso para obtener nanocristales de celulosa de bagazo de agave comienza con la purificación de la celulosa para después continuar con hidrólisis ácida, centrifugación, diálisis y filtrado. El ácido más utilizado es el ácido sulfúrico en concentración aproximada de 65 %, un tiempo promedio de 45 minutos y 45 °C (Hernández et al., 2018). Los nanocristales de celulosa de bagazo de agave presentan dimensiones entre 25-45 nanómetros de diámetro y 85-195 nanómetros de longitud. En la Figura 7 se observa imágenes del microscopio de fuerza atómica (AFM), donde se observan nanocristales de celulosa de bagazo de agave. Es de notar que las cadenas individuales de celulosa se ensamblan por medio de puentes de hidrógeno para formar zonas altamente ordenadas. Como su nombre lo indica, presentan una alta cristalinidad en su estructura interna (Dufresne, 2013; Hubbe et al., 2008; Moon et al., 2011; Salas et al., 2014).

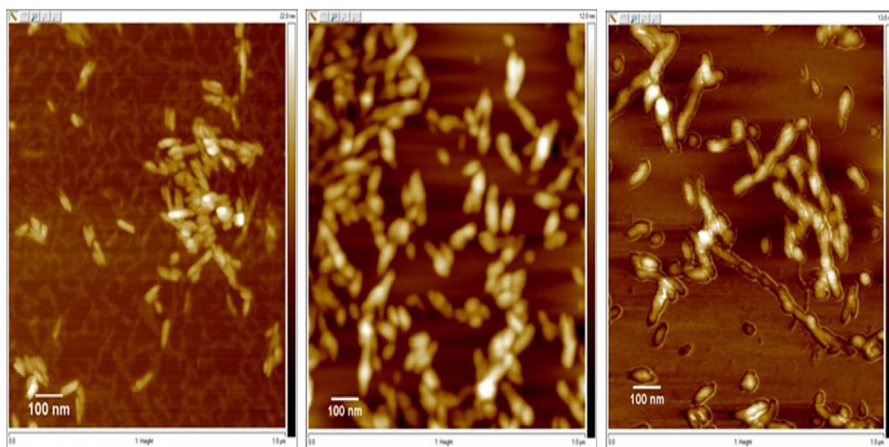


Figura 7. Imágenes AFM de NCC aislados de celulosa después del tratamiento con: a) Clorito de sodio, b) Hidróxido de sodio y c) organosolv (Imágenes tomadas de Hernández et al, 2018)

Nanofibras de celulosa de bagazo de agave (NFC)

La palabra “fibrilla” ha sido utilizada por varios investigadores para describir piezas relativamente largas y muy delgadas de material celulósico. Así, la palabra “nanofibra” ha tenido un uso cada vez mayor, en parte para evitar la ambigüedad. La palabra “nanofibra” también ayuda a enfatizar casos donde los materiales fibrosos celulósicos muy pequeños pueden mostrar comportamiento y funcionalidad que difiere de lo que se ha observado con las fibras celulósicas más grandes. En general, las nanofibras son los conjuntos elementales de distintas unidades poliméricas (basadas en la glucopiranososa en el caso de las nanofibrillas de celulosa) que pueden tener diámetros del orden de decenas de nanómetros y constituyen una red fibra/hilo con una relación de aspecto mayor a 1 (Hubbe et al., 2008). Las nanofibras de celulosa tienen diámetros de 5-70 nanómetros y longitudes en el orden de micrómetros.

Para la obtención de nanofibras de celulosa se sigue un procedimiento llamado fibrilación. Si las paredes celulares de las plantas son sometidas a acción mecánica suficiente, la estructura fibrilar original se rompe y se pueden obtener fibrillas en el orden de 10 a 100 nm de diámetro, mientras

que la longitud puede alcanzar la escala de micrómetros (Dufresne, 2013). El proceso generalmente comienza con la purificación de la celulosa y después continúa con fases de pretratamiento, acción mecánica y puede ser terminado con funcionalización especializada, gracias a la gran cantidad de grupos OH- (Palacios et al., 2019).

En general, las NFC, contienen tanto regiones cristalinas como regiones amorfas de cadenas individuales de celulosa ensambladas (Abdul Khalil et al., 2014; Dufresne, 2013; Hubbe et al., 2008; Moon et al., 2011; Salas et al., 2014). En la Figura 8 se observa la deconstrucción de las fibras en sus componentes nanométricos.

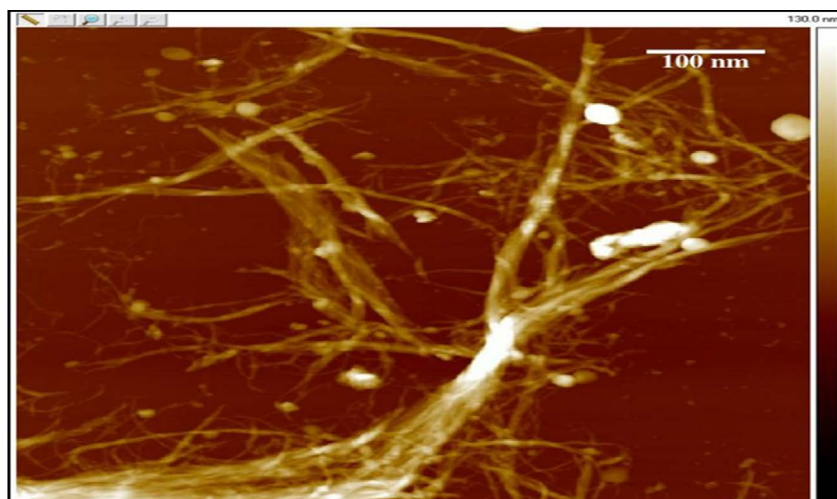


Figura 8. Imagen AFM de nanofibrillas de celulosa de bagazo (Imagen tomada de Palacios et al., 2019)

Existen muchos métodos para obtener nanofibras de celulosa, a continuación, se mencionan los dos métodos más utilizados para la obtención de NFC del bagazo de agave:

- **Microfluidizador:** La celulosa de bagazo purificada se prepara en una solución (1-2 % de consistencia) en un fluido polar. Esta solución es sometida en el equipo a alta presión, hasta 275 Mpa (1Mpa= 9.87 atm) a temperatura ambiente, y el equipo cuenta con intercambiador de calor. Se requiere pasar la solución por el equipo entre 10 y 20 ciclos. La

solución pasa por cámaras especialmente diseñadas en forma de “Z”. Se reportan 8.5kW de consumo de energía utilizando 10L de solución 1-2 wt. %, una presión de operación de 150 Mpa y 4 ciclos de operación, el consumo utilizando en 3 ciclos adicionales es de 14 875 kW al cambiar de fuente de celulosa. El factor clave se identifica como el número de ciclos (Palacios et al., 2019).

- Molino: La celulosa purificada se prepara en una solución (1-2 % de consistencia) en un fluido polar. Esta solución se pasa a través de un molino con 2 discos no porosos de cerámica girando hasta a 1500 rpm. Se requieren entre 10 y 20 ciclos para lograr diámetros entre los 20-90 nm (Abe et al., 2007; Taniguchi y Okamura, 1998). Esta técnica tiene inconvenientes, ya que se producen bultos de nanofibras y la distribución de los diámetros de las mismas es muy amplio (Dufresne, 2013).

Aplicaciones de nanocelulosa de bagazo de agave

Nanofibras

- Hidrogeles de poliácido acrílico-co-acrilamida/nanofibras de bagazo de agave. Martínez-Salcedo et al., (2021), sintetizaron hidrogeles con poli (ácido acrílico-co-acrilamida) reforzados con nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO. Las nanofibras se aislaron del bagazo de Agave tequilana, mediante procesos de pulpeo y blanqueo seguidos de un tratamiento mecánico. Los hidrogeles que contenían nanofibras oxidadas con TEMPO mostraron una mayor capacidad de hinchamiento y una mayor rigidez que los hidrogeles que tenían nanofibras no tratadas. Estas mejoras se pueden atribuir a la naturaleza hidrofílica y altamente cristalina de las nanofibras de celulosa oxidada. El mejor equilibrio entre la capacidad de hinchamiento y las propiedades mecánicas se encontró en hidrogeles que contenían nanofibras sin blanquear y oxidadas con TEMPO a una concentración de 0.35 % en peso. La absorción de agua y la rigidez de los hidrogeles mejoraron gracias a la naturaleza hidrófila y rígida de las nanofibras de celulosa.
- Nanocompuestos Policaprolactona/Nanofibras de celulosa de agave. Palacios et al., (2020), prepararon membranas compuesta a base de

policaprolactona (PCL) y nanofibras de celulosa de bagazo de agave (NFC), esto lo realizaron a diferentes combinaciones de PCL y NFC utilizando el método de *electrospinning*, con el objetivo de desarrollar membranas orgánicas con buenas propiedades mecánicas para remover contaminantes del agua. El agua es un recurso de primera importancia para la vida y las actividades humanas. En este sentido, se utilizó celulosa obtenida del bagazo de agave y nanofibras de policaprolactona para preparar membranas que fueron probadas filtrando agua del grifo. Las membranas obtenidas presentaron una porosidad y estructura a escala nanométrica. Las variables de calidad del agua evaluadas luego de la filtración con las membranas PCL/NFC mostraron 100 % de remoción de turbidez, 100 % de conductividad y remoción de metales pesados del orden de 75 % a 99 % para hierro y cromo. Los resultados demostraron que las membranas NFC y PCL electro hiladas se pueden aplicar como un sistema de filtración “ecológico” para la purificación del agua.

- Emulsiones Pickering estabilizadas con nanofibrillas de celulosa parcialmente acetiladas. Sulbarán et al., (2020), obtuvieron nanofibrillas de celulosa del bagazo y modificaron por el método de acetilación. La acetilación química proporcionó nanofibrillas de celulosa con grupos éster superficiales, lo que hizo que el sistema fuera menos hidrofílico y plastificado. Las nanofibras acetiladas las caracterizaron por microscopía de fuerza atómica, carga electrostática, grado de sustitución (DS) y principales características químicas (espectroscopia infrarroja). Se mezclaron suspensiones acuosas de nanofibras parcialmente acetiladas (0.5% de concentración) con un disolvente orgánico no polar (tolueno) para obtener emulsiones estables durante al menos 43 días. Las nanofibrillas de celulosa de bagazo de agave formaron emulsiones con diferentes tamaños de gota, produciendo así una emulsión con diferentes propiedades y estabilidad. Las nanofibrillas de celulosa con tamaños más pequeños y un ángulo de contacto más alto (81°) generaron gotas pequeñas (10–60 mm), mientras que las nanofibrillas de celulosa con tamaños más grandes y un ángulo de contacto con el agua más pequeño (40°) generaron gotas más grandes (20–80 mm). Las nanofibras de bagazo de agave ofrecieron un gran potencial como estabilizadores de emulsiones Pickering, que se pueden considerar en los campos alimentario, cosmético y farmacéutico.

- Películas compuestas autoadhesivas basadas en nanofibras de celulosa y nanocristales de quitina como materiales antifúngicos. Robles et al., (2016), obtuvieron nanofibras de celulosa y nanocristales de quitina, dos componentes principales de los subproductos agrícolas y acuícolas, a partir de residuos industriales de agave variedad azul y langosta chata amarilla. Las nanofibras de celulosa se obtuvieron mediante homogeneización a alta presión, mientras que los nanocristales de quitina se obtuvieron mediante hidrólisis en medio ácido. Las nanofibras de celulosa y los nanocristales de quitina se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica y espectroscopia infrarroja. Se fabricaron películas compuestas autoadhesivas con diferente composición mediante prensado en caliente y se evaluaron sus propiedades. La actividad antifúngica de los nanocristales de quitina se estudió con un Cellometer® dispositivo de conteo celular, las propiedades mecánicas a tensión se midieron con una máquina de ensayo universal, la permeabilidad al vapor de agua se evaluó con un termohigrómetro y la tensión superficial con el método de ángulo de contacto de gota sésil. Como resultados obtuvieron que la adición de nanocristales de quitina redujo ligeramente las propiedades mecánicas del compuesto, y que la presencia de nanocristales de quitina influyó en el crecimiento del hongo *Aspergillus sp* en la superficie de los compuestos como se esperaba.

Nanocristales

- *Refuerzo para hidrogeles con nanocristales de celulosa de agave (NCC)*. Se prepararon hidrogeles de poli (ácido acrílico/acrilamida) (AA/AM), (80/20 p/p), reticulados con NN-metilen bisacrilamida (MBA) en niveles de adición de 1, 2, 4 y 8 % en peso de la fase monomérica. El NCC se adicionó al 0.1, 0.5 y 1.0 % en peso. Se utilizaron dos rutas de síntesis. En la primera ruta, la polimerización se realizó inmediatamente después de mezclar los componentes. En la segunda vía, la mezcla de los componentes se mantuvo a $2\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h antes de la polimerización (tratamiento térmico). Las partículas de NCC tenían un diámetro de aproximadamente 75 nm. Los hidrogeles que fueron sometidos al tratamiento térmico alcanzaron el equilibrio después de aproximada-

mente 72 h. Los hidrogeles no tratados alcanzaron el equilibrio después de aproximadamente 58 h. Las muestras tratadas térmicamente tenían un grado de hinchamiento más bajo y el grado de hinchamiento disminuyó a medida que aumentaba el grado de reticulación y la concentración de NCC. La cinética de hinchamiento siguió el pseudosegundo orden de Schott (Jimenez-Amezcu et al., 2021).

- *Como aditivos en Biocomposites.* Se fabricaron biocomposites de Poliacido láctico (PVA)/Nanocristales de celulosa en cantidades de 0.1, 0.3 y 0.5 %, por medio de un proceso de termo compresión. Los NCC obtenidos del bagazo de *Agave tequilana*, actúa como material de refuerzo en matrices de PLA, aumentando considerablemente la resistencia a la tensión y a la flexión. Este material puede ser utilizado en la manufactura de productos desechables de mayor calidad y debido a su carácter biocompatible la hace idónea para su uso en productos biomédicos (González-Ramírez et al., 2019a).

En un trabajo anterior, Pech-Cohuo et al., (2018), reportaron la producción y modificación superficial de nanocristales de celulosa (NCC) a partir de *Agave tequilana*. Se investigaron los residuos de Weber (ATW) y su efecto sobre la reología de fusión del PLA. Para ello, se obtuvieron NCC a partir de residuos de ATW por hidrólisis ácida y se injertaron con acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA) para promover la compatibilidad con polímeros no polares, como el PLA. La morfología de NCC se presentó como varillas, esferas y la llamada red porosa fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de transmisión de electrones (TEM), la cristalinidad de las fibras de celulosa fue ~73 % y aumentó hasta ~94 % para NCC seguido de difracción de rayos X (XRD).

Por su parte, Robles et al., (2015), reportó la obtención de Nanocelulosa modificada superficialmente como refuerzo en poli (ácido láctico) evaluaron el desempeño de dos modificaciones superficiales diferentes sobre nanopartículas de celulosa obtenidas a partir de bagazo de agave. Las nanofibras de celulosa se obtuvieron mediante métodos mecánicos tradicionales y los nanocristales de celulosa se obtuvieron mediante hidrólisis con ácido sulfúrico. Después de la extracción de la celulosa y reducción de tamaño, se elaboraron diferentes compuestos utilizando poli

(ácido láctico) como matriz variando las concentraciones de fibra y utilizando partículas celulósicas de diverso tamaño y modificación superficial (nanofibras de celulosa silanizada con 3-aminopropiltriethoxisilano y nanocristales de celulosa esterificada con cloruro de dodecanoilo).

- *Soporte de nanopartículas.* El estudio de nanopartículas metálicas (NPsM) ha crecido inmensamente en los últimos años, debido a su amplio rango de aplicaciones en las áreas de biosensores, nanocatálisis, medicina, etc., en donde se buscan alternativas sustentables y de química verde para su síntesis. En este sentido, González-Ramírez et al., (2019 b), extrajeron NCC mediante un pulpeo alcalino con NaOH y antraquinona en un reactor rotatorio a presión, seguido de seis ciclos de blanqueo y una hidrólisis ácida utilizando ácido sulfúrico. La síntesis de NPsM ancladas en la superficie de los NCC se llevó a cabo mediante la reducción de HAuCl_4 o AgNO_3 por citrato de sodio o borohidruro de sodio en solución acuosa.

Perspectivas

Aunque la tendencia sobre el manejo del bagazo de agave ha sido el compostaje, se espera que se adopten otras tecnologías tendientes al aprovechamiento de la celulosa, hemicelulosa y lignina, constituyentes principales del bagazo. Una de estas tecnologías, cuando llegue a ser competitiva, pudiera ser la producción de nanocelulosa (nanofibras o nanocristales) para potencializar sus diversos usos. Los potenciales mercados de la nanocelulosa de bagazo de Agave Tequilera Weber son muy grandes, ya que el abanico de posibilidades que se abre a la hora de enumerar los usos de la nanocelulosa es casi infinito. Desde usarlo para conservar frutas y verduras, hasta incluso ser utilizada en la industria automotriz. Este material renovable y sostenible está aún muy subutilizado y nuevas aplicaciones están en desarrollo.

Conclusiones

El creciente interés por el consumo de tequila a nivel mundial, ha incrementado la demanda de esta bebida mexicana. En consecuencia, cada año se genera una cantidad significativa de residuos de bagazo de agave que no

tienen un uso tecnificado por la nula regulación, y su disposición final se convierte en un problema por el impacto negativo generado al medioambiente. Sin embargo, este residuo está constituido por 3 biopolímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) que recientemente han tomado relevante importancia a nivel industrial, por su gran potencial de biotransformación en productos de importancia económica.

En particular, la celulosa presenta un espectro amplio para la obtención de bioproductos de alto valor agregado, y cuando se lleva a escala nanométrica aumenta su interés para la producción de materiales compuestos debido a sus dimensiones, área superficial, cristalinidad, resistencia mecánica, biodegradabilidad, etc. Convirtiendo a las NFC y NCC obtenidos del bagazo de agave, en un pilar para la incorporación eficiente de la biomasa dentro de la bioeconomía y el desarrollo regional. En este sentido, es importante continuar realizando investigaciones que conlleven a la valoración y aprovechamiento de estos subproductos de la industria tequilera para que su transformación contribuya con el reintegro de los residuos a la cadena productiva, aunado a la reducción de la huella ambiental.

Referencia

- Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649-665. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Abe, K., Iwamoto, S., & Yano, H. (2007). Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8(10), 3276-3278.
- Alemán-Nava, G. S., Gatti, I. A., Parra-Saldivar, R., Dallemand, J.-F., Rittmann, B. E., & Iqbal, H. M. N. (2018). Biotechnological revalorization of Tequila waste and by-product streams for cleaner production – A review from bio-refinery perspective. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3713-3720. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.134>
- Bautista, J., M., García, O., L., Barboza-Corona, J. E., & Parra, N., L. A. (2001). *El agave tequilana Weber y la producción de tequila*. Acta Universitaria (agosto), 26-34.

- Bowen, S., & Zapata, A. V. (2009). Geographical indications, terroir, and socioeconomic and ecological sustainability: The case of tequila. *Journal of rural studies*, 25(1), 108-119.
- CRT. (2019). Consejo Regulador del Tequila. 06 de junio Retrieved from <https://www.crt.org.mx/index.php/en/>
- Del Real L., J. I. (2019). Agave, materia prima del Tequila. En *Manual Técnico del Tequilero*. Primera edición. Guadalajara, México. pag 128-157. https://www.crt.org.mx/images/Documentos/Manual_Tecnico_Tequilero/ManualTecnicoTequilero%20ImpresionAlta.pdf
- Domínguez, V. D. J. F. P., del Real Laborde, J. I., Murphy, K. F. B., Ríos, S. J. C., & Díaz, M. L. S. (2007). *Conocimiento y prácticas agronómicas para la producción de Agave Tequilana Weber en la zona de denominación de origen del tequila*.
- Dufresne, A. (2013). *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials: Walter de Gruyter*.
- García Mendoza, A. (2007). Los agaves de México. *Ciencias* (087).
- Gallardo-Sánchez, M. A., Hernández, J. A., Casillas, R. R., Vazquez, J. I. E., Hernández, D. E., Martínez, J. F. A. S., García-Enriquez, S., & Balleza, E. R. M. (2019). Obtaining Soluble-grade cellulose pulp from Agave tequilana Weber var. Azul Bagasse. *BioResources*, 14(4), 9867-9881.
- Gobeille, A., Yavitt, J., Stalcup, P., & Valenzuela, A. (2006). Effects of soil management practices on soil fertility measurements on Agave tequilana plantations in Western Central Mexico. *Soil and Tillage Research*, 87(1), 80-88. doi:<https://doi.org/10.1016/j.still.2005.02.033>
- González Hernández, L. H. (2013). *Obtención de los nutraceuticos presentes en la piña de agave tequilero mediante dilución diferencial*.
- González-Ramírez J.R., Rosales-Rivera L. C., Rabelero-Velasco M., Figueroa- Ochoa E. B., Escobar-Hernández D., Soltero-Martínez J. F. A., García-Enríquez S, y Macías-Balleza E. R. (2019a) *Obtención y modificación de nanocristales de celulosa de bagazo de Agave tequilana Weber variedad azul y su uso en matrices poliméricas*. Memorias del XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 206-209.
- González-Ramírez, J. R.; Rabelero-Velasco, M.; Rosales-Rivera, L. C; Figueroa-Ochoa, E. B.; Soltero-Martínez, J. F. A.; García-Enríquez, S.; Lomelí-Rosales, D. A. § Macías-Balleza, E. R. (2019b). *Modificación química*

- mica de nanocristales de celulosa de bagazo de Agave Tequilana Webber variedad azul como soporte de nanopartículas metálicas*. Memorias del IX Encuentro de Química Inorgánica. 481-484
- Hernández, J. A., Romero, V. H., Escalante, A., Toriz, G., Rojas, O., & Sulbarán-Rangel, B. (2018). Agave tequilana bagasse as source of cellulose nanocrystals via organosolv treatment. *BioResources*, 13(2), 3603-3614. doi:<https://doi.org/10.15376/biores.13.2.3603-3614>
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). CELLULOSIC NANOCOMPOSITES: A REVIEW. *BioResources*, 3(3), 929-980.
- Iñiguez-Covarrubias, G., Lange, S. E., & Rowell, R. M. (2001). Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. *Bioresource Technology*, 77(1), 25-32. doi:[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00137-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00137-1)
- Idarraga, G., Ramos, J., Zuñiga, V., Sahin, T., & Young, RA (1999). Pulpa y papel a partir de desechos de agave azul de la producción de tequila. *Revista de química agrícola y alimentaria*, 47 (10), 4450-4455.<https://doi.org/10.1021/jf990045n>
- Iñiguez C., G., Aguilera C., M. C., Esearte L., A. N., Iñiuez F., F. M., Bernal C., J. J., RamírezM., W., Villavazo N., J. (2019). Opciones sustentables de manejo y aprovechamiento del bagazo de agave y vinazas. En *Manual Técnico del Tequilero*. Primera edición. Guadalajara, México. pag 525-551. https://www.crt.org.mx/images/Documentos/Manual_Tecnico_Tequilero/ManualTecnicoTequilero%20-ImpresionAlta.pdf
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía, & Consejo Agroalimentario de Jalisco. (2019). *Colección de estudios sectoriales y regionales. Conociendo la Industria del Tequila y el Mezcal*. Retrieved from https://www.inegi.org.mx/contenido/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/702825189600.pdf
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2022). *Indicadores de producción agrícola por estados*. Retrieved from: <https://www.inegi.org.mx/app/indicadores/?tm=0&ind=681144>
- Jiménez-Amezcu M., R., Josep Villanueva-Silva, R., Octavio Muñoz-García, R., Rebeca Macías-Balleza, E., Helena Sydenstricker Flores-Sahagún, M. T., Lomelí-Ramírez, M. G. & García-Enriquez, S. (2021). Preparation of Agave tequilana Weber Nanocrystalline Cellulose and its Use as Reinforcement for Acrylic Hydrogels. *BioResources*, 16(2).

- Kestur G, S., Flores-Sahagun, T. H. S., Dos Santos, L. P., Dos Santos, J., Mazzaro, I., & Mikowski, A. (2013). Characterization of blue agave bagasse fibers of Mexico. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 153-161. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.001>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713-3729. doi:10.1021/ie801542g
- Lomelí-Ramírez, M. G., Valdez-Fausto, E. M., Rentería-Urquiza, M., Jiménez-Amezcu, R. M., Anzaldo Hernández, J., Torres-Rendon, J. G., & García Enriquez, S. (2018). *Study of green nanocomposites based on corn starch and cellulose nanofibrils from Agave tequilana Weber*. *Carbohydrate Polymers*, 201, 9-19. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.045>
- Montaño-Leyva, B., Rodríguez-Félix, F., Torres-Chávez, P., Ramírez-Wong, B., López- Cervantes, J., & Sánchez-Machado, D. (2011). Preparation and characterization of durum wheat (*Triticum durum*) straw cellulose nanofibers by electrospinning. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(3), 870–875. <https://doi.org/10.1021/jf103364a>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941-3994. doi:10.1039/C0CS00108B
- Palacios Hinstroza, H., Hernández Diaz, J. A., Esquivel Alfaro, M., Toriz, G., Rojas, O. J., & Sulbarán-Rangel, B. C. (2019). Isolation and Characterization of Nanofibrillar Cellulose from Agave tequilana Weber Bagasse. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 1-7. doi:<https://doi.org/10.1155/2019/1342547>
- Palacios Hinstroza, H., Urena-Saborio, H., Zurita, F., Guerrero de León, A. A., Sundaram, G., & Sulbarán-Rangel, B. (2020). Nanocellulose and Polycaprolactone Nanospun Composite Membranes and Their Potential for the Removal of Pollutants from Water. *Molecules*, 25(3), 683. doi:10.3390/molecules25030683
- Pech-Cohuo, S. C., Canche-Escamilla, G., Valadez-González, A., Fernández-Escamilla, V. V. A., & Uribe-Calderon, J. (2018). Production and modification of cellulose nanocrystals from Agave tequilana weber waste and its effect on the melt rheology of PLA. *International Journal*

- of *Polymer Science*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/3567901>
- Pérez Domínguez J.F. y J.I. del Real Laborde, (editores) 2007. *Conocimientos y prácticas agronómicas para la producción de Agave tequilana Weber en la zona de denominación de origen del Tequila*. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Centro de Investigación Regional del Pacífico Centro. Tepatitlán de Morelos, Mexico. Pag. 9-10. http://www.inifapcirne.gob.mx/Revistas/Archivos/agave_final_baja%20resolucion.pdf
- Pinal, Z. L. y A. Gschaedler M. (1998). La Etapa de Fermentación y la Generación de Compuestos Organolépticos. *Bebidas Mexicanas* 7(1) 10-12.
- Robles, E., Fernández-Rodríguez, J., Barbosa, AM, Gordobil, O., Carreño, NL, & Labidi, J. (2018). Producción de nanopartículas de celulosa a partir de residuos de agave azul tratados con procesos amigables con el medio ambiente. *Polímeros de carbohidratos*, 183, 294-302.
- Robles, E., Urruzola, I., Labidi, J., & Serrano, L. (2015). Nanocelulosa modificada superficialmente como refuerzo en poli (ácido láctico) para conformar nuevos composites. *Cultivos y productos industriales*, 71, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.075>
- Robles-García, M. Á., Del-Toro-Sánchez, C. L., Márquez-Ríos, E., Barrera-Rodríguez, A., Aguilar, J., Aguilar, J. A., Rodríguez-Félix, F. (2018). Nanofibers of cellulose bagasse from *Agave tequilana* Weber var. azul by electrospinning: preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 192, 69-74. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.058>
- Robles, E., Salaberria, AM, Herrera, R., Fernandes, SC, & Labidi, J. (2016). Películas compuestas autoadhesivas a base de nanofibras de celulosa y nanocristales de quitina como materiales antifúngicos. *Polímeros de carbohidratos*, 144, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.024>
- Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., & Rojas, O. J. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 383-396. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>
- Sulbarán-Rangel, B., Hernández Díaz, J. A., Guzmán González, C. A., & Rojas, O. J. (2020). Partially acetylated cellulose nanofibrils from *Agave tequilana* bagasse and Pickering stabilization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9. doi:<https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1858855>

- Taniguchi, T., & Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47(3), 291-294.
- Vázquez-Acosta, A., Treviño-Carreón, J., Estrada-Drouaillet, B., García-Alanis, M. L., Herrera-Monsiváis, M. C., & Tristán, V. V. (2020). Morphological Characterization of Agave tequilana Weber Variety azul (Asparagaceae) under Cultivation in the Municipality of Llera, Tamaulipas, Mexico. *Open Journal of Forestry*, 10(2), 264-275. DOI: 10.4236/ojf.2020.102017
- Warren-Vega, W. M., Aguilar-Hernández, D. E., Zárate-Guzmán, A. I., Campos-Rodríguez, A., & Romero-Cano, L. A. (2022). Development of a Predictive Model for Agave Prices Employing Environmental, Economic, and Social Factors: Towards a Planned Supply Chain for Agave-Tequila Industry. *Foods*, 11(8), 1138.
- Zamora Natera, F., Ruiz López, M. A., García López, P. M., Rodríguez Macías, R., Iñiguez Covarrubias, G., Salcedo Pérez, E., & Alcantar González, E. G. (2010). Caracterización física y química de sustratos agrícolas a partir de bagazo de agave tequilero. *Interciencia*, 35(7), 515-520.
- Zurita, F., Tejeda, A., Montoya, A., Carrillo, I., Sulbarán-Rangel, B., & Carreón-Álvarez, A. (2022). Generation of Tequila Vinasses, Characterization, Current Disposal Practices and Study Cases of Disposal Methods. *Water*, 14(9), 1395.

Capítulo 4

Producción y caracterización de nanocelulosa obtenida a partir de madera de bolaina proveniente de una plantación de Ucayali, Perú

Sergio André Arango Pérez^{1, 2}

Aldo Joao Cárdenas Oscanoa²

Héctor Enrique Gonzáles Mora²

Silvia Patricia Ponce Álvarez²

<https://doi.org/10.61728/AE20246051>

¹ Laboratorio de Productos Forestales de Transformación Química de la facultad de Ciencias Forestales de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM) del Perú.

² Laboratorio de Docimasia de la facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Lima (Perú).

Resumen

La necesidad por parte del sector forestal de crear productos con valor agregado, ha motivado la búsqueda de alternativas que cumplan con este propósito. En efecto, la nanocelulosa es un material biodegradable con gran acogida en el mercado, por ser un material ligero con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Generalmente es usada como material de refuerzo en industrias con gran demanda dedicadas a la creación de tableros compuestos, papeles, envolturas de alimentos, cosméticos, entre otros; debido a los beneficios que provee con respecto al aumento de propiedades físicas y mecánicas. Además, es usada como material adsorbente. El objetivo del presente estudio fue obtener y caracterizar nanocelulosa fibrilar (NCF) de la madera de bolaina blanca (*Guazuma crinita Mart*) a diferentes alturas del eje longitudinal del fuste de árboles de una plantación de tres años y medio; proveniente de la región Ucayali. La NCF fue obtenida mediante un tratamiento mecánico de trituración usando un molino planetario de bolas. Se caracterizó el producto mediante las técnicas analíticas: SEM, XRD, TGA, FTIR, UV-Vis, además, se halló el grado de polimerización. Se evaluó el efecto de la posición longitudinal en las características de la NCF mediante la comparación de medias, evaluadas mediante las pruebas estadísticas de ANOVA y Kruskal – Wallis. El rendimiento de la producción de NCF a partir de la sección apical, media y basal fue de 32,1; 33,6 y 31 por ciento, respectivamente. Los resultados revelaron que la NCF obtenida obtuvo un diámetro significativamente mayor para la zona apical (84 nm) en comparación a la zona media (75 nm) y basal (69 nm), las cuales no mostraron significancia entre sí; la longitud se mantuvo por encima de la micra; con respecto al grado de polimerización, se encontraron valores entre los 200 y 300 monómeros de glucosa que componen la red celulósica, donde la zona basal presenta valores significativamente mayores a la zona media y apical, respectivamente. El producto mostró un polimorfismo típico de celulosa tipo I y con índices de cristalinidad con valores de 76, 93 y 96 por ciento para las sección apical, media y

basal, respectivamente. El tamaño de cristales encontrados en la NCF obtuvo valores para sección apical, media y basal de 3; 3,6 y 3,4 nanómetros, respectivamente. Con respecto a la termoestabilidad de la NCF obtenida, esta mostró una tasa de degradación máxima para temperaturas entre los 335 °C y 341 °C, siendo la NCF proveniente de la zona basal la más estable. Se evaluó el poder de adsorción que tiene la NCF sobre tinte de azul de metileno, donde se encontró que tiene una eficiencia por encima del 60 por ciento, el producto de la zona apical fue la que mostró valores significativamente mejores en comparación a las demás zonas.

Introducción

El desarrollo de las sociedades en la actualidad se dirige con la consigna de un mejor uso de los recursos naturales aplicando alta eficiencia y exigiendo calidad en los productos obtenidos con criterios de sostenibilidad e impacto reducido con noción de economía circular. Lo antes mencionado se aplica en el aprovechamiento de los recursos forestales a nivel mundial, permitiendo que se logren excelentes resultados durante la obtención de productos provenientes de la transformación de la madera, en particular de procesos químicos. Un sector forestal que siempre destacada es la industria celulósica en donde desde hace muchos años se investiga y se viene innovando sus productos y la tecnología de sus procesos aplicados, obteniéndose principalmente una celulosa de calidad con excelentes aptitudes para la industria papelera, a partir de recursos renovables y aplicando técnicas para un óptimo manejo de sus residuos y efluentes con un mínimo impacto ambiental, además de recuperar reactivos, generar energía beneficiando a la sociedad.

Debido a los cambios y modalidades de consumo de los productos celulósicos, acentuada en los últimos años en la sociedad, la industria celulósica ha está permanentemente innovando sus productos con el fin de aumentar la variedad de los mismos y la versatilidad en sus usos. El producto principal, la celulosa ha ido variando en su forma de presentación y uso como fibras enteras, tamaño de 1 a 4 mm, para la industria papelera y de paneles, pasando luego a la microcelulosa (*cellulose powder*) de aplicación en la industria farmacéutica en el siglo pasado, hasta la nanocelulosa, fibrilar y cristalina, desarrollada en los últimos años. Las investigaciones recien-

tes demuestran la aplicación de la nanocelulosa en diferentes formas de uso: como refuerzo en la industria papelera, como aditivo en la industria químico farmacéutica e incluso con posibilidades de uso en la industria alimentaria.

La aplicación de la nanotecnología en el sector forestal se ha venido efectuando con mayor frecuencia desde el año 2000, facilitando no solo la generación de conocimiento para el desarrollo de nuevos productos innovadores de origen forestal, sino también ha permitido incorporar nuevas materias primas y con una mayor eficiencia y mejor aprovechamiento de las materias primas forestales. Dentro de estas materias destaca la madera que se caracteriza por la alta concentración de fibras lignocelulósicas, comparada con otras materias primas vegetales, caracterizándose además por la presencia en su composición de celulosa con una fracción cristalina alta, mayor al 60 %, lo que favorece la producción de nanocelulosa de grado fibrilar o grado cristalina.

En el Perú, desde el año 2010 se viene ejecutando planes gubernamentales para el desarrollo forestal, principalmente en la región amazónica, con el fin de reponer bosques y zonas degradadas, además de generar biomasa forestal con fines maderables y que reemplazará a la forma de aprovechamiento de la tradicional industria forestal que aún se aprovisiona de madera de bosques nativos que son parte del problema ambiental en esta zona. En la nueva modalidad de desarrollo forestal, destaca el uso como principal especie forestal de reposición, la “bolaina blanca” (*Guazuma crinita* Mat), especie cuyos árboles pueden ser cosechados desde los 6 años, alcanzando valores de cosecha mayor a 30 m³ de madera en cada hectárea, por año. Este valor, equivalente a más de 12 t de madera (masa seca) transformada en madera que logra valores de rendimiento aprovechable de hasta 70 %, dejando entre 3 a 4 t/ha por año de desperdicio maderable. Hasta el presente se estiman en más de 6000 ha de bosque plantado con bolaina blanca, siendo probablemente la especie forestal más importante en la Amazonia peruana, con relevancia en las regiones de Huánuco y Ucayali; la bolaina blanca es la tercera especie forestal más utilizada para plantaciones en el Perú, luego del eucalipto y los pinos. Por los motivos expuestos, los bosques plantados de bolaina blanca son una fuente importante de materia prima lignocelulósica, de donde se podría obtener nanocelulosa.

La nanocelulosa (NC) posee propiedades físicas muy destacadas: su módulo de Young y resistencia a la tracción, alcanza valores de 130 GPa y 7,5 GPa respectivamente a una densidad promedio de 1,6 g/cm³ (Castro y Delgado, 2016; Herrera, 2018; Pulido et al., 2016). Asimismo, las propiedades físico químicas son relevantes debido al carácter cristalino y capacidad de enlaces lo que la hace particularmente interesante en su uso como aditivo de refuerzo.

En el Perú, La Universidad de Lima y la Universidad Agraria La Molina, y con el apoyo de la Red CYTED Nanocelia, vienen investigando en forma intensa, a nivel de laboratorio, el uso de la madera de bolaina blanca para la obtención de la nanocelulosa y que han sido aplicados en diferentes usos, con buenos resultados: como aditivo para reforzar propiedades en papel, para la elaboración de bioláminas (biofilms) incluso como material compuesto para envoltura de alimentos. La elección de la madera de bolaina blanca, proveniente de una plantación de la región Ucayali es una opción determinada en función del desarrollo en la región y el uso que se le viene dando, como madera, para la elaboración de muebles, paneles, parihuelas y otros productos maderables. (*Guazuma crinita*). Esta especie es considerada de rápido crecimiento y su madera tiene mucha demanda en el mercado local y regional en Ucayali; la producción de madera de bolaina por tanto deberá diversificar sus usos en más productos, además de promover el uso de los residuos generados que pueden ser reutilizados o dispuestos en otras formas por su origen orgánico y de carácter biodegradable.

En la presente investigación se estudió la nanocelulosa fibrilar (NCF) mediante el tratamiento mecánico de trituración a partir de la madera de bolaina blanca (*Guazuma crinita*) a diferentes alturas del eje longitudinal del fuste de árboles de una plantación de tres años y medio; proveniente de la región Ucayali; en la investigación se caracterizó el producto obtenido a través de sus características físico químicas empleando métodos instrumentales.

Sobre la Bolaina blanca (*Guazuma crinita*)

De las especies forestales con valor comercial existentes en la Amazonia peruana, encontramos a la bolaina blanca; está, es una especie tropical que se puede encontrar de manera natural en bosques primarios o secundarios. En la actualidad, esta especie está siendo cultivada a gran escala mediante el sistema plantaciones forestales debido a su rápido crecimiento y cualidades que tiene su madera para su industrialización.

En la Tabla 1 se muestra la clasificación jerárquica y sistemática de la especie en estudio.

Tabla 1. *Taxonomía de Guazuma crinita*

Reino	Vegetal
División	Magnoliophyta
Subdivisión	Angiosperma
Clase	Magnoliopsida
Subclase	Diapétalas
Orden	Malvales
Familia	Malvaceae
Género	Guazuma spp.
Especie	Guazuma crinita C. Martius
Nombre común	Bolaina, Bolaina blanca.

Fuente: Reynel et al. (2003)

Como se mencionó anteriormente, la madera de esta especie tiene características atractivas para el desarrollo de productos. Su madera es blanda, duradera y fácil de trabajar, se utiliza principalmente para armarios, paredes y cajas y también tiene excelentes propiedades para paneles, carpintería interior, molduras y fósforos (Reynel et al., 2003). En el año 2015, la bolaina estuvo en la lista de las diez especies con mayor producción para madera rolliza, ocupando el lugar número nueve en Perú (SERFOR; 2016).

Su madera puede tener diversas tonalidades que dependen de la edad del árbol, sin embargo, está se encuentra clasificada de color rosa grisáceo en el sistema CIELab (Chavesta et al., 2022), además se caracteriza por

presentar grano recto, sabor y olor no distintivos, brillo y textura medio; los anillos de crecimiento son visibles a simple vista (INIA, 1996). A un nivel microscópico, la madera de bolaina presenta parénquima del tipo apotraqueal, paratraqueal y difusos en agregados; radios heterogéneos tipo III, presenta poros solitarios o múltiples radiales de 2 a 4 y de 2 a 7 poros/mm², fibras libriformes no estratificadas con diámetro tangencial promedio de 18 μm , pared celular de 3 μm de espesor y longitud entre 484 -830 μm (Piccone, 2019).

Con respecto a la composición química de la madera de bolaina, la siguiente Tabla 2 muestra algunos valores obtenidos por investigaciones.

Tabla 2. *Composición química de la madera de bolaina*

Concepto	Unidad	Malpartida (2010)			Milciades et al. (2019)
Edad de la madera	años	3	4	5	4
Celulosa	%	47,23	48,36	49,03	51,9
Hemicelulosa	%	27,56	25,13	23,07	27,4
Lignina	%	19,38	20,38	21,12	28,6
Extractivos	%	4,28	4,85	5,61	1,8
Cenizas	%	1,53	1,28	1,17	-

Nanocelulosa y sus tipos

La nanocelulosa es la celulosa en un tamaño nanométrico en alguna de sus dimensiones biométricas (ancho, largo). El término nanocelulosa se puede encontrar en diferentes tipos, según su estructura o fuente de la cual fue sintetizada.

Nanocelulosa fibrilar (NCF)

Carchi (2014) menciona que la NCF tiene un diámetro que va en un rango de 10 a 40 nm y una longitud en el orden de los micrómetros (> 1000 nm), por otro lado, Ruiz et al. (2016) menciona que la NCF presenta longitudes entre 0,5 y 10 μm y diámetros en el rango de 10 a 100 nm, de forma cilíndrica alargada y flexible, similar a los fideos. La NCF se puede obtener por

diferentes métodos, pero los más usados son los tratamientos mecánicos sobre las pastas celulósicas. Durante el tratamiento mecánico, las fricciones generadas hacen que se rompan los enlaces interfibrilares entre las cadenas de celulosa, dando como resultado nanofibrillas con un diámetro en el rango de 10 a 100 nm y longitud similar a la fibra original (Muñoz; 2018).

Nanocelulosa cristalina (NCC)

La nanocelulosa cristalina es definida por Herrera (2018) como nanopartículas cristalinas obtenidas de la zona ordenada de las fibras de celulosa tras liberarlas de su porción amorfa mediante hidrólisis en un medio ácido. Con respecto a sus dimensiones, el diámetro de la NCC está comprendido en un rango de 3 a 20 nm y una longitud, de 100 a 600 nm. Es importante mencionar que las dimensiones y cristalinidad dependerán de la fuente de celulosa, así como de los parámetros que se usan en su obtención; con respecto a su morfología, la NCC es descrita como barras alargadas similares los granos de arroz (Pech; 2018 y Herrera; 2018).

Nanocelulosa Bacteriana (BC)

A diferencia de los otros dos tipos de nanocelulosa, su término se le atribuye a la fuente de la que fue sintetizada la celulosa. La celulosa bacteriana es un polímero sintetizado por fermentación con bacterias del género *Acetobacter*. A diferencia de la celulosa vegetal, el grado de pureza es mayor, debido a que no se encuentra asociada a lignina y hemicelulosa (García, 2017). Con respecto a su morfología, su diámetro se encuentra entre los 20 a 100 nm (Klemm et al., 2011).

Nanocelulosa por tratamientos mecánicos

Los tratamientos mecánicos con pastas celulósicas, consisten en molien- das o refinados sucesivos seguidos de procesos de homogenización para la obtención de nanocelulosa fibrilar (Borja, 2018; Herrera, 2018). Durante el refinado de la pasta, las fibras se van desprendiendo de las capas de su

pared celular, principalmente de la capa primaria y la capa secundaria S1, llegando hasta la capa secundaria S2, capa con mayor contenido de celulosa, todo esto lleva a la fibrilación interna, contando con nanofibras sin pared celular, ideal para el proceso de homogenización, que tiene como finalidad la individualización de las nanofibrillas.

Las metodologías más usadas en este tipo de tratamientos son la molienda en equipos (molino planetario de bolas, mazuko, etc.), homogenizador de altas presiones, microfluidización, refinadores de discos, entre otros.

Molienda mediante molino planetario de bolas

El equipo molino planetario de bolas consiste de molinos cerrados con bolas en su interior, puestos en una plataforma giratoria. La molienda es realizada por las bolas que impactan a gran velocidad con la muestra debido al movimiento rotacional de la plataforma. El movimiento genera una acción centrífuga que movilizan las bolas a gran intensidad, de tal manera que generan fuerzas de cizallamiento sobre los haces de fibras, liberando las nanofibrillas que la componen.

La molienda es realizada sobre pasta celulósica en solución con agua a una consistencia del 1 al 5 por ciento en peso. Debido a las fuerzas de cizallamiento originadas por el movimiento de las bolas, se rompe la pared celular de las fibras, atacando la pared primaria y secundaria, hasta llegar a la pared S2, la cual contiene el mayor porcentaje de celulosa; los enlaces de hidrógeno son destituidos y las fibrillas se individualizan en una escala nanométrica.

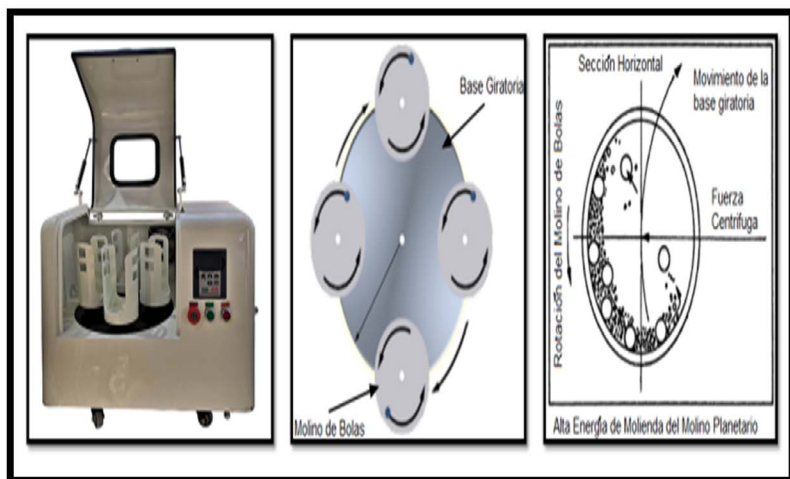


Figura 1. Molino planetario de bolas Changsha Samy modelo XYQM – 2L.

Fuente: Pagina web Metallurgist (<https://www.911metallurgist.com/metalurgia/molino-de-bolas-planetario/>).

El molino planetario de bolas es usado en moliendas de no gran escala, principalmente para metodologías que se adecuan a investigaciones; sin embargo, funciona bajo el principio de cizallamiento el cual es característico de los tratamientos mecánicos. La generación de información mediante este método puede ser replicado en otros equipos con escala industrial como lo es el Mazuko.

Metodologías y técnicas de caracterización para evaluar nanocelulosa

La pasta celulósica al someterse a tratamientos mecánicos o químicos, la morfología de las fibras se ve modificada en tamaño y aspecto, así como también sus propiedades que se evalúan por diferentes métodos de microscopia y análisis instrumental. La finalidad de caracterizar adecuadamente la nanocelulosa es para analizar su posible aplicación además de la seguridad del producto.

La nanocelulosa generalmente esta se encuentra suspendida en agua, durante su producción y debido a la desfibrilación mecánica de los ha-

ces originales, las fibras se desintegran a nanofibras, lo que conlleva a un aumento en la relación de aspecto y área superficial que, en conjunto al carácter higroscópico de la nanocelulosa en suspensión, la correlación con el agua y entre ellas aumenta; originando que el valor de la viscosidad de la suspensión se dilate significativamente.

Por otro lado, para la caracterización morfológica de la nanocelulosa, se usan técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual permite obtener imágenes a una alta resolución. Mediante este método se observa la NC y se puede realizar la medición de su diámetro.

Otras técnicas como la espectroscopia infrarroja de transformación de Fourier (FTIR), permite determinar la estructura química de la nanocelulosa, dando a conocer su entorno químico como los grupos funcionales y enlaces presentes (Borja, 2018; Vázquez, 2012). Mediante la difracción de Rayos X (XRD) se obtiene información de la composición cristalina presente en la nanocelulosa, de tal manera que se permite realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de la fase ordenada de su estructura. El análisis termogravimétrico (TGA) permite conocer la termoestabilidad de la nanocelulosa y la tasa máxima de degradación. Mediante este tipo de información se conoce la temperatura inicial y final a la que un polímero está empezando y terminando de descomponerse y así mismo también se conoce la cantidad de material volátil presente en la muestra.

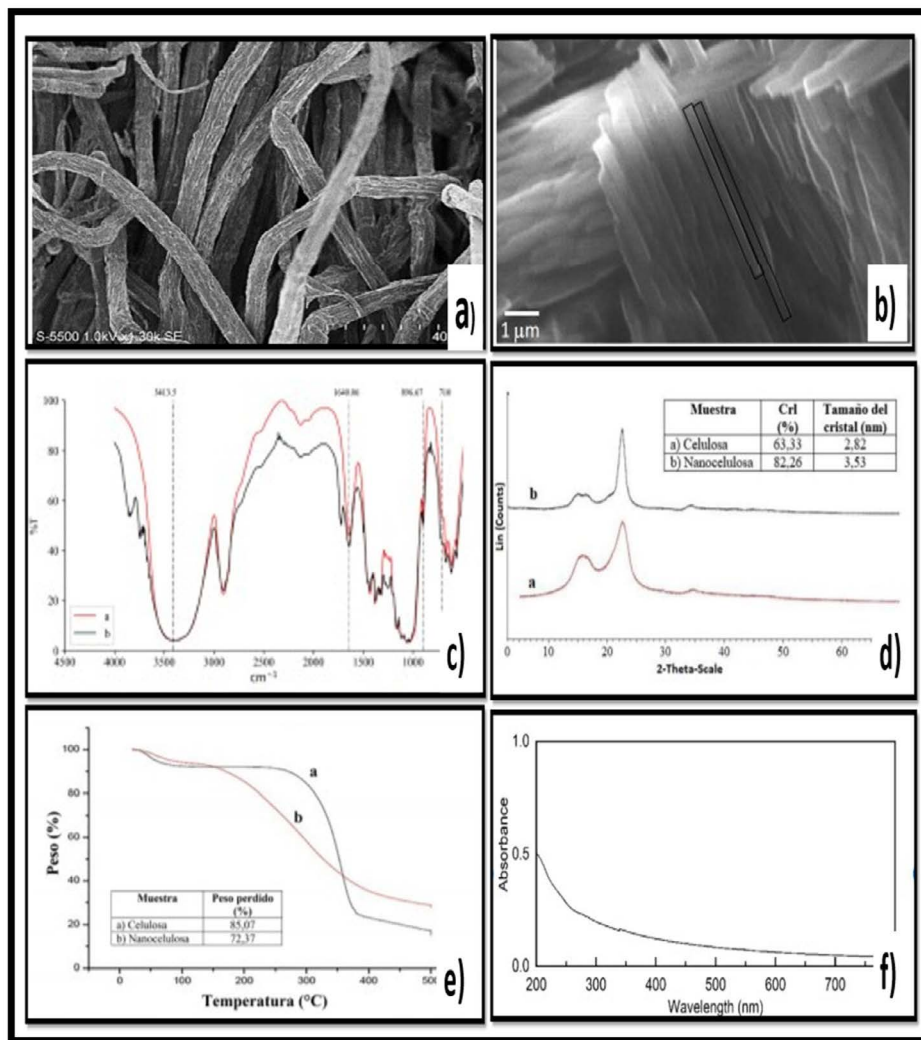


Figura 2. Imágenes y espectros de caracterización de nanocelulosa.

a. Micrografía electrónica de barrido de nanofibras de tule. Fuente: Pulido et al., 2016.

b. Micrografía electrónica de barrido de microfibras de Tara. Fuente: Ponce et al. (2020).

c. Espectro FTIR de pulpa celulósica y NCC de puntas de abacá pulpa. Fuente: Herrera, Sinche y Bonilla (2019).

d. Espectro XRD de pulpa celulósica y NCC de puntas de abacá. Fuente: Herrera, Sinche y Bonilla (2019).

e. Termograma TGA de pulpa celulósica y NCC de puntas de abacá. Herrera, Sinche y Bonilla (2019).

f. Espectro UV-visible de nanocelulosa de cáñamo. Fuente: Dalle et al. (2021).

Caso de estudio: producción y caracterización de nanocelulosa a partir de la madera de bolaina

Como parte del proyecto: “Desarrollo de papel de embalaje biodegradable y antibacterial utilizando un film bicapa basado en nanocelulosa procedente de residuos forestales de bolaina (*Guaezuma crinita*) con incorporación de nanopartículas de cobre para la industria alimentaria” auspiciado por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica, conocido en Perú como CONCYTEC bajo el contrato N°009-2020; se realizó la investigación sobre el uso de la madera de bolaina como materia prima para la producción de nanocelulosa.

La celulosa es el polímero natural más abundante en el planeta, encontrada en diferentes fuentes de origen vegetal o sintetizada por microorganismos. Sin embargo, no todas las fuentes son apropiadas para la producción de nanocelulosa (NC), ya que es sabido por diferentes estudios que las propiedades morfológicas de la fibra, así como la composición química de la misma, tienen influencia sobre el producto final. Entre las principales fuentes para la producción de NC, encontramos a los residuos agrícolas como paja de arroz, trigo, tallos de piña, quinua y entre otras más, además, están presente las fuentes lignocelulósicas como la madera. Las principales especies usadas en la producción de NC son las coníferas del género *Pinus* y en menor uso latifoliadas como el Eucalipto o Tara.

La presente investigación toma como caso, el uso de una especie latifoliada como lo es la bolaina blanca, la cual se encuentra de manera masiva en plantaciones forestales en Perú y es buena opción para usarse como materia prima de manera continua para la producción de nanocelulosa, de tal manera que se generen productos forestales con valor agregado.

Se evaluó el efecto de la posición longitudinal del fuste del árbol de bolaina sobre las propiedades de la nanocelulosa. El procedimiento consistió en obtener muestras representativas de madera de cada sección de estudio del fuste (sección basal, media y alta), estas fueron chipecados para su digestión en soda y obtener pulpa celulósica. Luego la pulpa obtenida fue blanqueada bajo parámetros controlados. Por último, se realizó una molienda mecánica usando como equipo el molino planetario de bolas para la obtención de nanofibrillas.

La nanocelulosa obtenida de los diferentes niveles de la variable (altura del fuste), fue caracterizada para conocer su grado de polimerización, diámetro, índice de cristalinidad (IC), tamaño de cristales, termoestabilidad y capacidad de adsorción.

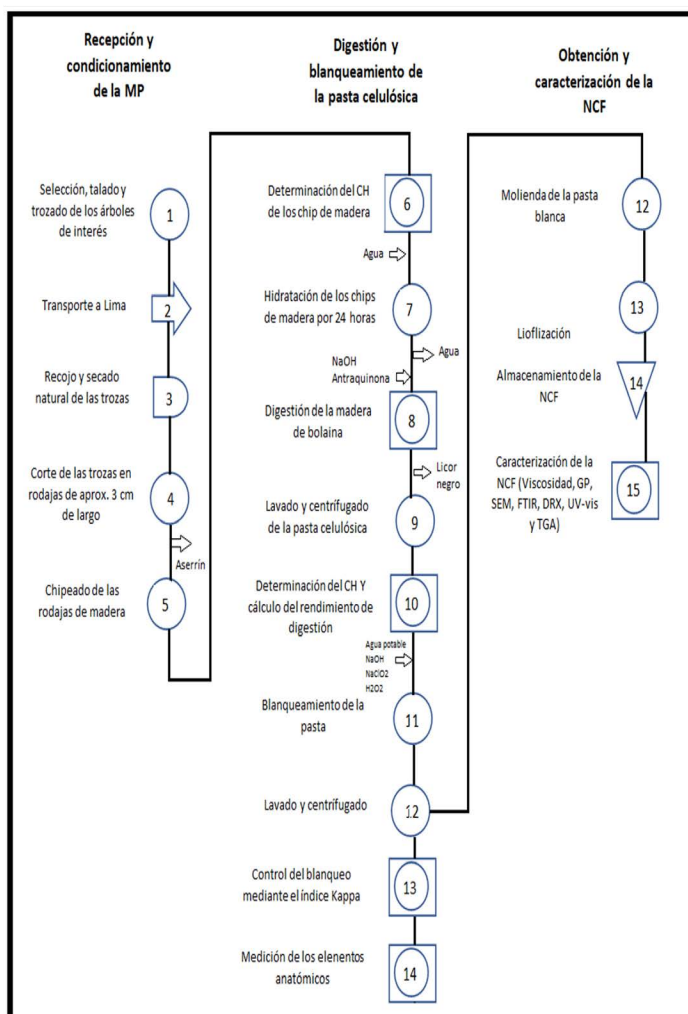


Figura 3. Diagrama de operaciones y procesos de la investigación



Figura 4. Trozas correspondientes a las secciones de interés (sección: basal, media y alta)

Grado de polimerización (GP)

Para conocer el grado de polimerización de la nanocelulosa obtenida, se calculó viscosidad intrínseca (η) según norma TAPPI T230. Luego, se utilizó la fórmula desarrollada por Marx Figini.

$$[\eta] = K * DP^a$$

Donde η es la viscosidad intrínseca, DP es el grado de polimerización y los valores “K” y “a” son constantes que dependen del polímero y del solvente.

Tabla 3. Ecuación para determinar GP

Ecuación	Rango DP
$[n] = 2.29 * DP^{0.76}$	DP > 1000
$[n] = 0.42 * DP$	DP < 1000

Fuente: Marx Firgini (1995).

El grado de polimerización de la NCF demuestra diferencias con la altura del fuste del cuál fue obtenido, disminuyendo al incrementar la altura de la misma (Ver Tabla 3). Esto coincide con lo descrito por Abreu et al. (2004), quienes mencionan que a mayor altura del fuste las fibras se encuentran menos reticuladas entre estas debido a un menor contenido de lignina y menor desarrollo de las mismas, sugiriendo un menor grado de polimerización de las unidades monoméricas que la compone.

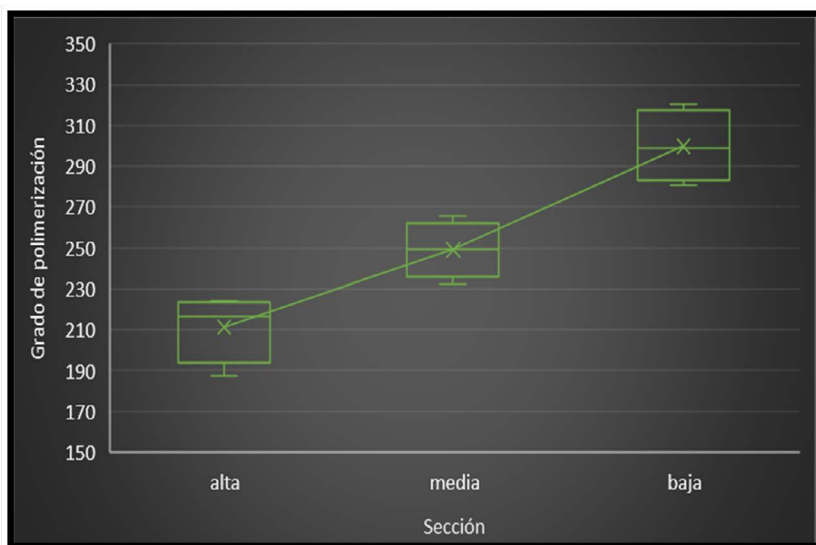


Figura 5. Variación del GP de NCF de bolaina proveniente de diferentes secciones

A diferencia con otros autores que siguieron la misma metodología para hallar el GP, encontramos a Barra (2019) quien obtuvo un valor para el

GP de 290 para NCF obtenida mediante oxidación TEMPO a partir de Pulpa Kraft blanqueada de Eucalipto; Tárres (2017) obtuvo valores en un rango de 300 y 450 para NCF obtenida mediante hidrolización enzimática (Endo- β -1,4-glucanasa) a partir de Eucalipto; para NCF obtenida mediante tratamientos mecánicos como la molienda mediante discos, Megashah (2020) obtuvo valores de GP de 500 para NCF obtenida de palma aceitera y Chuanshuang Hu et al., (2014) en su investigación para la obtención de NCF obtenida de Eucalipto halló un GP de 660. Es evidente que el GP será variable según el material del cual se obtenga la NCF, además del tratamiento o metodología que se use para su elaboración.

Morfología de la nanocelulosa obtenida

Se determinó la morfología de la NCF de bolaina proveniente de diferentes secciones del eje longitudinal del fuste a través de SEM.

Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el software ImageJ para determinar el tamaño del diámetro sobre las fibras. Las fibras evaluadas corresponden a las visibles y sin defectos de resolución.

En las Figuras 6 (A, D y G) se observan las nanofibrillas obtenidas señaladas por flechas rojas, su morfología es muy similar a las fibras originales, pero a un tamaño nanométrico en su diámetro. La desfibrilación de las fibras celulósicas ocurrió durante la molienda mecánica mediante el uso del molino planetario de bolas. La pasta blanca usada en la molienda, contenía un nivel de deslignificación mayor al 98 por ciento, razón por la cual las nanofibrillas tuvieron mayor factibilidad a ser liberadas por las fuerzas de cizallamiento producidas por el impacto de las bolas en movimiento sobre la pasta. Henriksson et al. (2007) menciona que los tratamientos mecánicos modifican la estructura de las microfibrillas al reducir su masa molar y grado de cristalinidad, además de cambiar su morfología.

Las Figuras 6 (B, D, E, G y H) muestran la liberación de las nanofibrillas de las fibras originales, las cuales están conformando una estructura similar a la de una red. De las Figuras 6 (C, F e I) se observan superficies rugosas (encerradas en círculos rojos) presentes en las nanofibrillas, Ramesh y Radhakrishnan, (2019) mencionan que esto se debe a la disolución de los compuestos de lignina y hemicelulosa, los que fueron eliminados

durante la hidrólisis alcalina y el proceso de blanqueamiento. La apariencia de rugosidad por pérdida de los componentes no celulósicos se debe al hecho que estos cumplen el rol de sedimentar las fibras en la pared celular vegetal, y al ser removidos estos dejan desgastadas a las fibrillas.

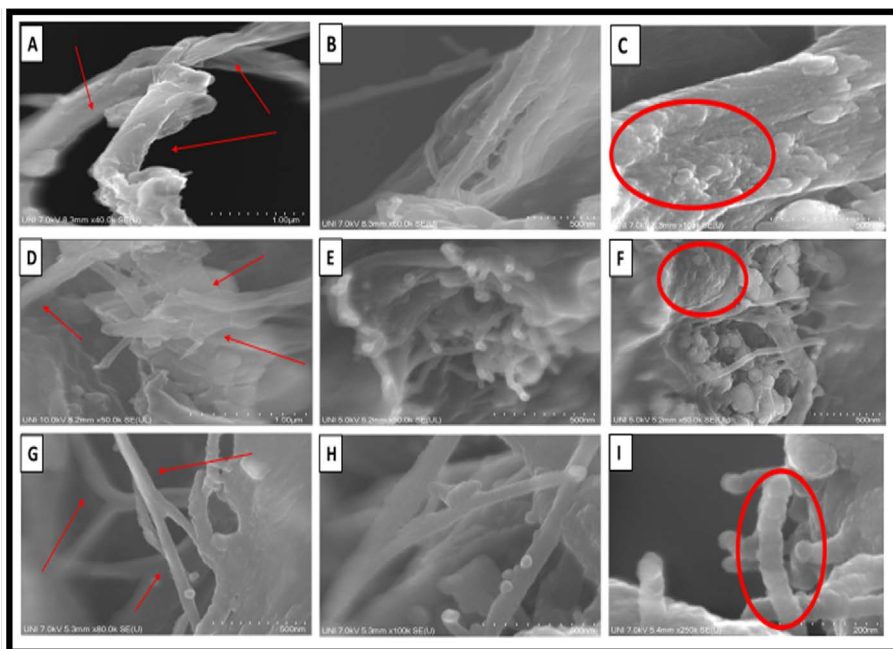


Figura 6. Micrografías SEM de NCF de bolaina proveniente de diferentes secciones. A), B) y C) SEM de la sección apical; D), E) Y F) SEM de la sección media y G), H) e I) son SEM de la sección basal

La Tabla 4 muestra el análisis estadístico de los resultados en la medición del diámetro de las nanofibrillas correspondiente a cada sección del eje longitudinal del fuste.

Tabla 4. Medias estandarizadas según prueba estadística Mann – Whitney para el diámetro de las nanofibrillas

Sección	N	Diámetro promedio Mann - Whitney(nm)
Alta	62	84 (a)
Media	44	75 (b)
Baja	48	69 (b)

Donde: N es cantidad de haces de nanofibrillas medidas por sección.

Nota: Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Como se mencionó anteriormente, se midió el diámetro a las nanofibrillas visibles en las imágenes SEM, razón por la cual la cantidad es variable para cada sección de interés. Al tener muestras de distinto tamaño, no se obtuvo una distribución normal y se procedió a analizar los resultados mediante la prueba No Paramétrica “Kruskal Wallis”, donde se evidenció que hay diferencias significativas. La sección apical muestra valores significativamente diferentes a la sección media y basal. Se esperó no encontrar diferencias, debido a que el tratamiento mecánico se hizo en las mismas condiciones para las tres secciones. Las fibras originales en la pasta blanca tenían un diámetro aproximado de 30 μm , al liberarse las nanofibrillas que la componen, el diámetro se redujo a diámetros cercanos a 100 nm.

Entorno químico

El estudio del entorno químico de la nanocelulosa para conocer los grupos funcionales asociados, se realizó bajo Espectroscopia infrarroja de transformación de Fourier (FTIR). Se utilizó el módulo de reflexión atenuada (ATR) con escaneos sucesivos sobre la muestra a una resolución de 4 cm^{-1} con longitudes de onda en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} . Una vez obtenidos los espectros de las muestras de nanocelulosa, se procedió al procesamiento de estos usando el software Essential FTIR donde se eliminaron los efectos de interferencia (dispersión de luz, ruido y variaciones de la longitud de trayectoria), además se realizó el suavizado, variación normal estándar, corrección de dispersión multiplicativa y corrección de línea recta.

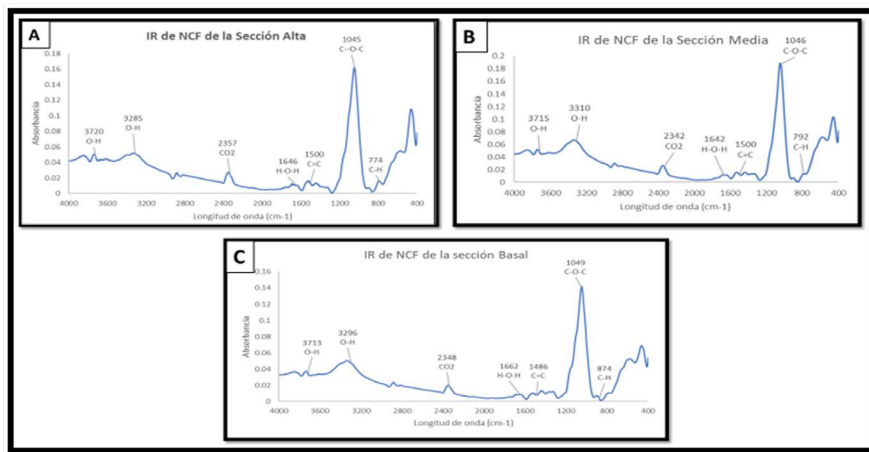


Figura 7. Espectros IR de NCF de bolaina. A) IR correspondiente la sección alta, B) IR correspondiente a la sección media y C) IR correspondiente a la sección basal

Los espectros obtenidos, como se observa en la Figura 7, muestran una absorción muy marcada en el rango de 1045 – 1049 cm^{-1} , los cuales representan señales características del enlace C-O-C correspondiente a los anillos piranosas que conforman la celulosa. Además de picos leves que ocurren cerca al intervalo de 791 a 890 cm^{-1} , lo cuáles son propios de enlaces C-H y que se relacionan directamente a las vibraciones de enlaces glucosídicos de los monómeros de glucosa, también es un indicador de la zona amorfa de la celulosa (Draman et al., 2016; Mandal y Chakrabarty, 2011). El pico de vibración en 1049 cm^{-1} denota un gran estiramiento lo cual se relaciona a la cristalinidad de la celulosa (Elanthikkal et al., 2010).

Por otro lado, se visualiza vibraciones atenuadas entre 1475 – 1600 cm^{-1} que corresponden a interacciones entre enlaces C=C que se originan en los anillos aromáticos de la lignina (McMurry, 2008). Kumar et al. (2014) y Johar et al. (2012), mencionan que los picos cercanos entre 1630 y 1730 cm^{-1} , son representaciones de las vibraciones correspondientes a enlaces estér acetil y urónico de hemicelulosa, así como también de enlaces estér presentes en grupos carboxílicos de la lignina. Los espectros obtenidos no presentan absorciones relacionados a la presencia de hemicelulosa, pero sí atenuaciones muy leves correspondientes a la presencia de lignina.

El tratamiento con NaOH durante la digestión, así como también el NaClO y H₂O₂ usados en el blanqueamiento, tuvo gran efecto en la oxidación y remoción parcial de los elementos no celulósicos.

En los espectros IR obtenidos, se visualizan absorciones leves muy cercanas a 2,346 cm⁻¹ que indican la presencia de CO₂ en las muestras. La presencia de este gas es muy frecuente en este tipo de ensayos ya que está presente en la atmósfera propia del lugar de trabajo y se puede añadir con facilidad en la superficie del material de estudio mediante el fenómeno de adsorción (Oancea et al.; 2012).

Del mismo modo, se observa estiramientos de picos en una banda ancha que tiene el rango de 3000 a 4000 cm⁻¹, estas corresponden a enlaces O-H que se originan por los hidroxilos presentes en las moléculas de celulosa (Larkin et al., 2018).

Rigg (2018) menciona que los picos absorbidos cerca de 3330 y 1635 cm⁻¹ corresponden a enlaces O-H, propio de los puentes de hidrógeno. En las muestras obtenidas estos picos se presentan entre 3311- 3329 cm⁻¹ y 1631-1665 cm⁻¹. Los enlaces puente de hidrógenos son característicos de los enlaces intermoleculares entre las cadenas de celulosa. Las absorciones en dichos picos, son tenues ya que el agua en la NCF fue removida por la operación de liofilización.

Evaluación de la composición cristalina

Se estudió la zona ordenada de la nanocelulosa obtenida mediante difracción de rayos X (DRX). De los espectros obtenidos, se extrapolaron las reflexiones máximas y mínimas de cada muestra analizada para determinar el porcentaje de cristalinidad a través del método de Segal:

$$C = \left(1 - \frac{I_{18}}{I_{22.6}}\right) \times 100$$

Dónde:

I₁₈ e I_{22,6} son las magnitudes correspondientes al diagrama de difracción para los ángulos $2\theta = 18^\circ$ y $2\theta = 22,6^\circ$, correspondientes a los planos de reflexión (110) y (200), respectivamente.

Por otro lado, se determinó el tamaño promedio de los cristales de celulosa mediante la ecuación de Scherrer (1918), hallada en el plano de reflexión máximo la cual corresponde a 200 ($2\theta = 22,6$).

$$D = \frac{0,94 \lambda}{b \cos \theta}$$

Donde:

0,94 es el valor de la constante de Scherrer correspondiente a la simetría y forma de los cristales de la celulosa.

λ es la longitud de onda de los rayos X el cual tiene un valor de 1 5406 Å
b es la anchura a media altura del pico (en radianes) el cual es hallado mediante el software con el que se trabaja.

A través de la Figura 8 se observan los difractogramas obtenidos del ensayo de difracción de Rayos X a partir de muestras de NCF que corresponden a diferentes secciones del eje longitudinal del fuste del árbol de bolaina.

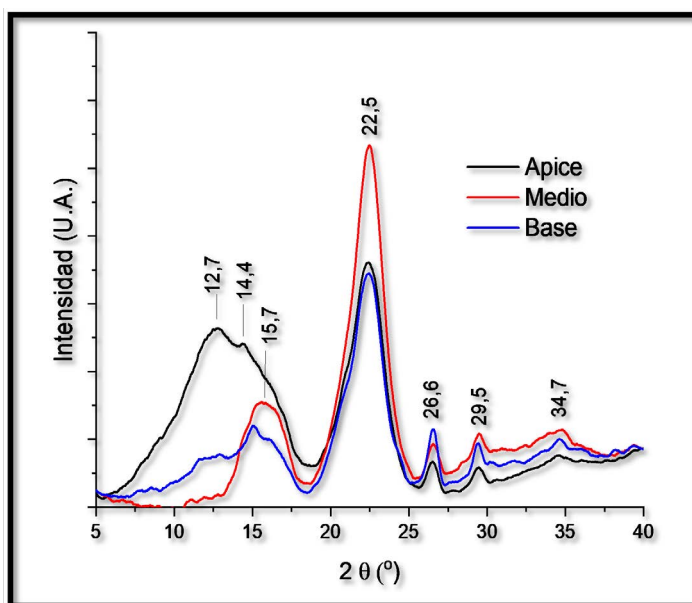


Figura 8. Difractogramas de NCF de bolaina obtenida de tres diferentes secciones del eje longitudinal del fuste

De los difractogramas obtenidos se observan diferentes picos, entre ellos lo más marcados son los que se presentan en $2\theta = 15,7^\circ$; $22,5^\circ$ y $34,7^\circ$. Los cuales corresponden a planos de cristalinidad de 110, 200 y 004 respectivamente, propios de celulosa tipo I β . La tendencia de estos picos se evidencia mucho más para la zona basal y media. Si se observa el difractograma de la NCF obtenida de la zona apical, no encontramos picos de intensidad para $2\theta = 15,7^\circ$ pero si para $2\theta = 12,7^\circ$ y $14,4^\circ$, lo cuales se asocian al plano 110 de una región cristalina característica de celulosa tipo II. (Herrera M.; 2018); el tratamiento químico realizado para la liberación de celulosa de otros compuestos, tuvo un mayor efecto sobre la zona apical, desordenando y/o afectando de alguna manera la cristalinidad de su estructura.

Tabla 5. Índice de cristalinidad y diámetro de cristal

Zona	IC (%)	D (nm)
Ápice	76	3,0
Media	93	3,6
Baja	96	3,4

Donde: IC: Índice de cristalinidad y D: Diámetro.

De acuerdo con lo obtenido, hay un mayor grado de cristalinidad en la sección basal con un valor de 96 por ciento seguido de la zona media y apical con 93 y 76 por ciento, respectivamente. La disminución de la cristalinidad de la NCF con respecto al aumento de la altura del fuste del cual fue obtenida, tiene la misma tendencia con respecto al grado de polimerización hallado anteriormente, por lo que la cantidad de monómeros que componen la cadena celulósica influye de manera directamente proporciones en el IC.

Los altos valores de cristalinidad indican que gran parte de las regiones amorfas de la estructura de la celulosa fueron removidas como ya se había visto anteriormente en los espectros IR; debido al tratamiento alcalino y oxidativo (blanqueo) hasta la molienda de la pasta.

Termoestabilidad de la nanocelulosa

El estudio de la estabilidad térmica de la nanocelulosa se realizó bajo análisis termogravimétrico (TGA). Con el registro de la pérdida de masa con respecto al aumento de temperatura, se construyeron los termogramas.

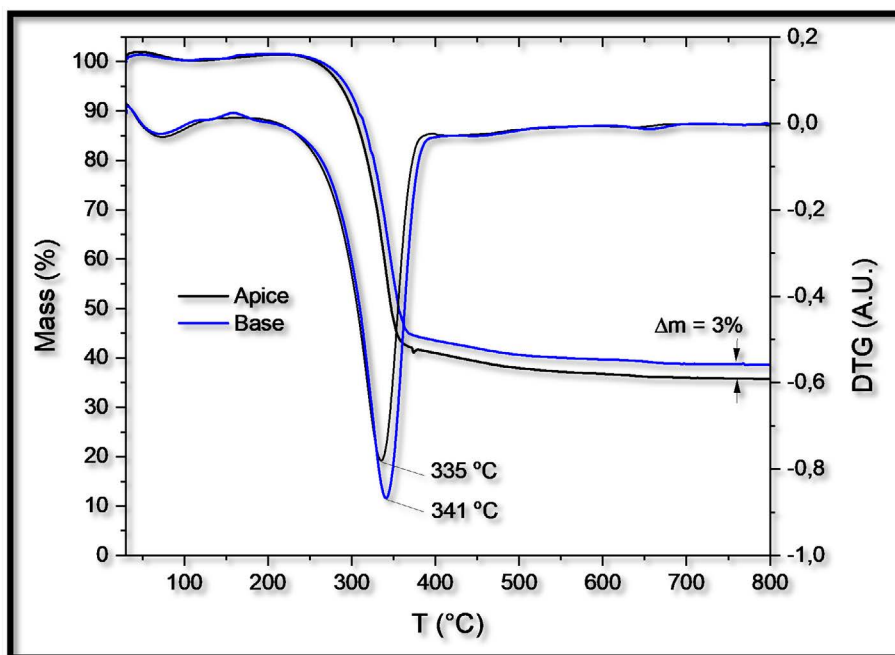


Figura 9. Termograma de NCF obtenida de la sección apical y basal

La temperatura de máxima velocidad de descomposición para la NCF proveniente de la zona basal es mayor con respecto a la NCF de la zona apical; la diferencia es de 6°C. La muestra del ápice pierde un porcentaje ligeramente mayor de masa (3 % aprox.) que la muestra de la base, como se aprecia en la Figura 9.

La tendencia encontrada se relaciona al hecho que las nanofibrillas de la zona basal son más desarrolladas que las del ápice, lo que se corrobora con los resultados de grado de polimerización y grado de cristalinidad. La muestra de la zona basal al tener una mayor cantidad de monómeros que constituyen su estructura, además de una mejor ordenación a nivel molecular (índice de cristalinidad); será más rígida y por lo tanto se necesitará de

mayor energía para su descomposición en comparación a la NCF apical.

Capacidad de adsorción en tinte de azul de metileno

Se utilizó espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) para determinar la capacidad de adsorción de la NCF sobre tinte de azul de metileno. La NCF liofilizada fueron analizadas a dos concentraciones de azul de metileno: 10 ppm y 20 ppm. En cada caso, se tomó una muestra de 15 mL de la solución y se depositó en un tubete del mismo volumen por duplicado. La muestra fue centrifugada por 30 minutos, para sedimentar las partículas de NCF. La fracción líquida, sin sedimento, se llevó a lectura en el espectrofotómetro; también se tomó lecturas en blanco.

En la Tabla 6 se muestran los valores de concentración inicial del colorante de azul de metileno y la concentración de equilibrio de la misma después de ser expuestos a dos pesos diferentes de NCF preparada a partir de fibras de bolaina.

Tabla 6. *Valores de remoción de azul de metileno en diferentes concentraciones con uso de NCF*

Concentración inicial de azul de metileno	Masa de adsorbente (NCF)	Sección	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
20 mg/L	50 mg	Alta	9,51	10,34
		Media	10,06	9,97
		Baja	9,89	9,98
	100 mg	Alta	6,74	6,51
		Media	7,07	6,47
		Baja	7,56	6,17
10 mg/L	50 mg	Alta	3,84	6,83
		Media	4,14	6,52
		Baja	4,34	6,21
	100 mg	Alta	2,96	3,85
		Media	3,04	3,78
		Baja	3,55	3,51

Ce: Concentración de equilibrio y qe: Adsorción específica.

Mediante la Tabla 7, se observan los resultados obtenidos para la capacidad remoción de azul metileno expresados en porcentaje. Los resultados para las diferentes secciones no siguieron una distribución normal, por lo que el análisis estadístico se atribuyó a pruebas no paramétricas como la Kruskal Wallis y la Mann -Whitney.

Tabla 7. Resultados de Adsorción de azul de metileno por NCF de diferentes secciones

Sección	% Remocion de azul de metileno
Alta	65 (a)
Media	62 (b)
Baja	61 (b)

Nota: Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Los resultados obtenidos validan una eficiencia por encima del 60 por ciento para la remoción del azul de metileno en diferentes concentraciones (10 ppm y 20 ppm) mediante el uso de NCF a dos diferentes pesos (50 y 100 mg). La capacidad de adsorción es significativamente mayor en la zona apical con un valor del 65 por ciento, seguido de la zona media y basal (que no muestran significante entre sí) con valores de 62 y 61 por ciento, respectivamente.

Anteriormente, se mencionó que la NCF proveniente de la zona apical contiene una mayor área de zona amorfa en su estructura al presentar un índice de cristalinidad mucho menor a la zona media y basal; por lo tanto, tiene más disponibilidad de generar enlaces con las moléculas que componen el reactivo azul de metileno.

El tiempo de contacto entre el adsorbato (Azul de metileno) y adsorbente (NCF) fue de dos horas en constante agitación a una temperatura ambiente del lugar de estudio. El tiempo de contacto es un parámetro importante porque indica el comportamiento cinético de adsorción para un adsorbente en una determinada concentración inicial de adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). Al aumentar la concentración inicial del adsorbato desde 10 ppm hasta 20 ppm, el porcentaje de remoción disminuye de 61,6 % a 50,8 % y de 70,2 % a 64,3 % para las masas de adsorbente de 50 y

100 mg de NCF, respectivamente. Esta tendencia se podría explicar al área superficial del adsorbato, el cual se relaciona a los sitios disponibles donde ocurre la adsorción. En ese sentido, a una mayor disponibilidad de sitios disponibles de adsorción a bajas concentraciones del adsorbato, gran parte de estas pueden ser removidas con mayor eficacia. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración inicial del adsorbato, se aumentará la competencia por adherirse a los sitios disponibles por parte de las moléculas de azul de metileno y aun después de haber alcanzado el equilibrio, quedan moléculas en la disolución, lo que reduce el porcentaje de remoción (Ahmad y Alrozi, 2010; Baskaralingam et al. 2007).

Conclusión

El rendimiento de la Nanocelulosa fibrilar (NCF) obtenida desde madera de bolaina de tres secciones del fuste de tres años y medio de edad fue en promedio 32 por ciento.

Las microfibrillas de la sección apical presentaron mayor diámetro con respecto a las microfibrillas de las secciones media y basal.

La cristalinidad y el grado de polimerización de la NCF obtenida fue mayor en la sección basal, aumentando su termoestabilidad en comparación a la NCF proveniente de la sección media y apical, respectivamente.

La NCF obtenida presentó características de adsorción favorables, donde la proveniente de la sección apical fue la que mostró mejores resultados. Se puede proponer que la NCF obtenida de madera de bolaina mediante molienda mecánica puede tener un uso en la industria papelera como agente de refuerzo y mejora en propiedades de adsorción de tinte.

Referencias

- Ahmad, M.A. and Alrozi, R. (2010). Optimization of Preparation Conditions for Mangosteen Peel-Based Activated Carbons for the Removal of Remazol Brilliant Blue R Using Response Surface Methodology. *Chemical Engineering Journal*, 165, 883-890. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.10.049>
- Barra Roa, R. E. (2019). *Modificación superficial de nanocelulosa utilizando estrategias de química verde y sustentable* [Universidad de concepción]. <http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/5907>
- Baskaralingam, P.; Pulikesi, M.; Ramamurthi, V.; Sivanesan, S. (2007). Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye-technical note. *Appl. Clay Sci.* 37(1-2):207-214
- Borja Muñoz, B. (2018). *Síntesis y caracterización de nanocelulosas de orígenes diversos* [Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona]. <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/120299>
- Carchi Maurat, D. E. (2014). *Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas provenientes del cultivo de Banano para obtener Nanocelulosa* [Universidad de Cuenca]. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/5292/1/tesis.pdf>
- Chavesta, M., Montenegro, R., Romedo, J., Tomazello-Filho, Carneiro, M., & Nisgoski, S. (2022). Calorimetría y densitometría en madera de Guazuma crinita. *Maderas-Cienc Tecnol*, 24, 1–20. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2022005XXXXXX>
- Dalle Vacche, S., Karunakaran, V., Ronchetti, S. M., Vitale, A., & Bongiovanni, R. (2021). Nanocellulose from Unbleached Hemp Fibers as a Filler for Biobased Photocured Composites with Epoxidized Cardanol. *Journal of Composites Science*, 5(1), 11. <https://doi.org/10.3390/jcs5010011>
- Draman, S. F. S., Daik, R., & Mohd, N. (2016). Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from Lignocellulosic fiber. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), 9591–9595.
- Elanthikkal S, Gopalakrishnapanicker U, Varghese S, Guthrie JT. (2010). Microfibras de celulosa producidas a partir de desechos de plantas de banano: aislamiento y caracterización. *Polímeros de carbohidratos* 80: 852-859.

- García Martínez, R. M. (2009). *Síntesis y caracterización de nanopartículas a partir de celulosa de Eucalyptus saligna y de hojas de maíz* [Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo]. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/bitstream/handle/DGB_UMICH/166/FI-TECMA-M-2009-0002.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Henriksson M.; Henriksson G.; Berglund L y Lindström T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.*, 43, 8, 3434–3441.
- Herrera Terán, M. P. (2018). *Obtención de Nanocelulosa a partir de Celulosa de puntas de Abacá* [Escuela Politécnica Nacional]. <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/19544/1/CD-8942.pdf>
- Herrera, M., & Bonilla, L. S. O. (2019). Obtención de Nanocelulosa a partir de Celulosa de Puntas de Abacá. *Afinidad*, 76(586), 123–131.
- INIA (Instituto Nacional De Innovación Agraria). 1996. *Manual de identificación de especies forestales de la Subregión Andina*, INIA– OIMT. PD 150/91. Lima, Perú.
- Johar, N.; Ahmad, I. y Dufresne, A. (2012). "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk". *Industrial Crops and Products*, vol. 37, pp. 93-99.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P, Bohn, A. (2011). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. vol. 36
- Kumar, A.; Negi, Y. S.; Choudhary, V. y Bhardwaj, N. K. (2014). "Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste," *Journal of Materials Physics and Chemistry*, vol. 2, pp. 1-8.
- Larkin, P. J. (2018). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, 2 edn. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Malpartida Isaac, C. V. (2010). *Determinación De La Composición Química De La Especie Bolaina Blanca (Guaçuma Crinita Mart.) Procedente Del Sector Cadenatingo María* [Universidad Nacional Agraria de la Selva]. <http://repositorio.unas.edu.pe/bitstream/handle/UNAS/556/T.FRS-159.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1291-1299. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030
- McMurry, J. (2008). "Química Orgánica" 5a Edición. Cengage Learning Editors S.A. Distrito Federal, México. p. 1224.
- Megashah, L. N., Ariffin, H., Zakaria, M. R., Hassan, M. A., Andou, Y., & Padzil, F. N. M. (2020). Modification of cellulose degree of polymerization by superheated steam treatment for versatile properties of cellulose nanofibril film. *Cellulose*, 27(13), 7417–7429. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03296-2>
- Miguel, M.; Iwakiri, S.; Trianoski, R.; Gonzales, H. & Miguel, C. (2019). Producción de tableros de partículas con Bolaina (*Guazuma crinita* Mart.) procedente de una plantación de cuatro años. *Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, 10(2), 197-204. doi: 10.12953/2177-6830/rcm.v10n3p197-204
- Nascimento, R. F; Lima, A. C. A de Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. (2014). *ADSORCIÓN: aspectos teóricos y aplicaciones ambientales*. Fortaleza: Imprensa Universitária.
- Oancea, A.; et al. (2012). Espectro de reflexión infrarroja de laboratorio de hidratos de clatrato de dióxido de carbono para aplicaciones de tele-detección astrofísica. *Revista Icarus* Vol. 221 (2), 900 – 910. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.09.020>
- Pech Cohuo, S. C. (2018). *Obtencion y modificacion de nanocristales de celulosa de residuos de Agave Tequilana Weber para la producción de nanorefuerzos para poli (ácido láctico)* [Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.].
- Piccone Sandoval, M. F. (2019). *Caracterización anatómica de la madera de 10 clones de Guazuma crinita Mart. de 3 años de Huánuco-Perú* [Universidad Nacional Agraria La Molina]. <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/UNALM/3888/piccone-sandoval-mayra-fiorella.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ponce, S., Chavarria, M., Norabuena, F., Chumpitaz, D., & Gutarra, A. (2020). Cellulose Microfibres Obtained from Agro-Industrial Tara Waste for Dye Adsorption in Water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231(10). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04889-0>

- Pulido Barragán, E., Morales Cepeda, B., Zamudio Aguilar, M., & Lugo del Angel, F. (2016). Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*). *Revista de Energía Química y Física* Marzo, 3(6), 31–38. www.ecorfan.org/bolivia
- Ramesh, S., & Radhakrishnan, P. (2019). Cellulose nanoparticles from agro-industrial waste for the development of active packaging. *Applied Surface Science*, 484, 1274-1281
- Reynel, C., Pennington, R., Pennington, T., Flores, D., Daza, C. A. (2003). *Árboles útiles de la Amazonía Peruana, Manual de identificación ecológica y propagación de las especies*. Lima, Perú: Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Rigg, P. (2018). *Efecto de la adición de micro-nanocelulosa cristalina en adhesivos y su aplicación en aglomerados de madera de especies forestales tropicales* [Instituto Tecnológico de Costa Rica]. https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/9783/efecto_adición_micro-nanocelulosa_cristalina_adhesivos.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., & González del Campo, M. del M. (2016). *Material composite de nanocelulosa y arcillas fibrosas, procedimiento de fabricación y uso* (Patent No. 2558472).
- Tárres Farrés, J. A. (2017). *Endo- β -1,4-glucanasa para la fabricación de micro/nanocelulosa: propiedades y aplicaciones*. In TDX (Tesis Doctorals en Xarxa). <http://www.tdx.cat/handle/10803/456211>

Capítulo 5

Nanocelulosas a partir de biomasas con amplio potencial industrial en Costa Rica

Diego Batista-Menezes¹

Gabriela Montes de Oca-Vásquez¹

Melissa Camacho-Elizondo¹

Nicole Leco²

Mary Lopretti²

José Roberto Vega-Baudrit³

<https://doi.org/10.61728/AE20246068>

¹ Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC, Centro Nacional de Alta Tecnología CeNAT, San José, Costa Rica.

² Laboratorio de Técnicas Nucleares Aplicadas a la Bioquímica y Biotecnología, Centro de Investigaciones Nucleares, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

³ Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Polímeros, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.

Resumen

La biomasa lignocelulósica, que anualmente supera los 8 billones de toneladas a nivel global, se posiciona como una fuente de materia prima invaluable. Costa Rica, con su próspera agroindustria, destaca en productos como banano, piña y café, contribuyendo significativamente al panorama mundial. Aunque el sector agropecuario representa alrededor del 10 % del PIB, la gestión de residuos presenta desafíos notables, ya que aproximadamente la mitad de las fincas no cuenta con un tratamiento adecuado de sus residuos. Ante este escenario, estrategias como la incorporación de residuos en procesos productivos emergen como soluciones clave para crear valor agregado en diversas industrias. La composición química de los residuos biomásicos, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina, posibilita su fraccionamiento y extracción para la síntesis de productos como etanol, enzimas y nanocelulosa. Esta última, derivada de la celulosa, destaca por sus notables propiedades mecánicas, térmicas y biocompatibles, consolidándose como un material de alto valor. La despolimerización de la biomasa puede llevarse a cabo mediante tratamientos químicos, químico-mecánicos o biológicos, como la hidrólisis enzimática. La integración de nanofibras de celulosa, producto derivado de la nanocelulosa, ha suscitado un interés creciente en diversas industrias, desde polímeros y materiales hasta aplicaciones médicas y alimenticias. Su incorporación en membranas poliméricas ha mejorado significativamente las propiedades mecánicas, lo que podría tener aplicaciones prometedoras en la conservación de alimentos y la administración de fármacos. Además, se están investigando la viabilidad de la producción a escala industrial y la generación de recubrimientos antimicrobianos a partir de subproductos del proceso de producción de nanocelulosa. Este capítulo detalla los tratamientos y técnicas empleados por el Laboratorio Nacional de Nanotecnología y presenta experiencias prácticas en diversas áreas, respaldadas por proyectos nacionales e internacionales.

Introducción

Diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica se producen en todo el mundo. Se calcula que son más de 8 billones de toneladas que se utilizan anualmente, de estas, alrededor de 7 billones de toneladas/año se generan a partir de actividades agrícolas y forestales dedicadas al consumo humano, y aproximadamente 1,3 billones de toneladas/año provienen de residuos agrícolas (Chiu y Lo, 2016; Dahmen et al., 2018; Devi et al., 2022).

En este contexto, cabe destacar la actividad agroindustrial de Costa Rica, ya que de acuerdo con las cifras analizadas en el Informe sobre el Desempeño del Sector Agropecuario, Pesquero y Rural del 2021, la agricultura ampliada (sector primario más agroindustrial) contribuyó con cerca del 10,0 % del PIB con respecto al estimado en el 2020, además, las exportaciones de cobertura agropecuaria aportaron un 38,9 % del valor total exportado por el país y generaron divisas en un 14,2 % más que lo reportado en el 2020, lo que convierte a Costa Rica en un exportador neto de productos agropecuarios. Además, según datos del 2021, los principales productos de origen agropecuario exportados lo constituyen el banano (1080,8 millones US\$), la piña (967,2 millones US\$), los jarabes y concentrados (450,8 millones US\$), el café (325,6 millones US\$) y el aceite de palma (131,5 millones US\$) (Informe de gestión del Sector Agropecuario, Pesquero y Rural de Costa Rica, 2021).

Sin embargo, el sector agropecuario costarricense, como toda actividad económica y humana, genera presión sobre los ecosistemas; cerca del 50 % de las fincas agrícolas no disponen de ningún tipo de tratamiento para sus residuos, generando la necesidad de un cambio en las condiciones de manejo de residuos. De ahí que, algunas estrategias como la modificación de los procesos a través de la incorporación de residuos en el sistema productivo o el uso de estos como materia prima en la obtención de otros subproductos, surgen como alternativas para generar un valor agregado en otras industrias, tales como la alimentaria, médica, agrofertilizantes, envases biodegradables, entre otras (Suárez, 2022).

Dado a que la composición química de estos residuos biomásicos consisten principalmente en celulosa, hemicelulosa y lignina, estos componentes pueden ser fraccionados y extraídos para la síntesis de diversos productos como el etanol (Saravanan et al., 2022), inducción de enzimas

(Menezes et al., 2017) y nanocelulosa (Silva et al., 2021). Entre los componentes de la materia lignocelulósica, la celulosa comprende el mayor porcentaje, y es considerado el biopolímero más abundante en la naturaleza. La celulosa, posee diferentes características deseables para su aplicación industrial, como baja densidad, alta cristalinidad, rigidez, resistencia a la tracción, transparencia y biodegradabilidad, además de la posibilidad de reciclaje, renovación, bajo costo, y bajo impacto ambiental durante su producción (Lee et al., 2014; Sharma et al., 2019). En los últimos años, la conversión de materiales lignocelulósicos como la celulosa en productos de alto valor agregado ha ganado mucho interés tanto para los académicos como para la industria (Ahmad Khorairi et al., 2021).

La nanocelulosa producida a partir de la celulosa, constituye un material de alto valor agregado. Recientemente, estudios sobre la extracción y uso de la nanocelulosa, ha recibido mucha atención en muchas industrias debido a sus propiedades mecánicas, como alta resistencia y rigidez, propiedades térmicas como bajo coeficiente de expansión térmica, además de su baja densidad, alta biocompatibilidad y biodegradabilidad (Akatan et al., 2022).

Para obtener nanofibras de celulosa a partir de residuos lignocelulósicos es necesario despolimerizar las paredes celulares por métodos químicos, químico-mecánicos y/o biológicos (Karthika et al., 2013). Lo que determina la elección del tratamiento químico o químico-mecánico es la longitud de la cadena, el ancho de las nanofibras, así como la morfología y la composición del residuo. De acuerdo con las materias primas utilizadas y las técnicas de despolimerización empleadas, se pueden presentar cambios en el grado de ordenamiento y estructuración de la cadena obtenida, es decir, se puede alterar el tamaño de la fibra de celulosa, así como su morfología (Kakroodi et al., 2014). Sin embargo, en la literatura se describe que las nanofibras de celulosa pueden tener una longitud entre 300 a 2000 nm y un diámetro que varía entre 5 a 100 nm (Liu et al., 2020; Radakisnin et al., 2020).

Los procedimientos comúnmente utilizados para la producción de nanofibras consisten en tratar el material celulósico con hidrólisis ácida bajo condiciones controladas de temperatura, agitación y tiempo (Wang y Sain, 2007), lo que puede contribuir a un aumento en el impacto ambiental si no

existe un manejo adecuado para el residuo químico utilizado (Boujemaoui et al., 2015). En este sentido, una alternativa promisorio es el uso de la hidrólisis alcalina o los líquidos iónicos (LIs), siendo estos últimos considerados una nueva generación de compuestos químicos, con alta especificidad en la disolución de celulosa amorfa, permitiendo su reutilización en el proceso y minimizando los impactos ambientales (Meneses et al., 2020).

Además de los tratamientos químicos, también es posible realizar la despolimerización de la biomasa vegetal a partir de hidrólisis biológica por vía enzimática (Bondancia, 2022; Pirich, 2020; Horn, 2012). Existen una gran variedad de enzimas producidas por microorganismos, como las ligninasas y celulasas (endoglucanasas), que pueden facilitar el acceso a la celulosa y su degradación parcial, despolimerizando sus componentes amorfos y manteniendo la estructura cristalina (Lakhundi et al., 2015; Boujemaoui et al., 2015; Abhijit et al., 2017).

Las nanofibras de celulosa están formadas por dominios cristalinos conocidos como nanocristales, los cuales se han utilizado en la ciencia de polímeros y materiales como refuerzo mecánico en los campos de electrónica, alimentos, textiles, médicos, farmacéuticos y biosensores (Tan et al., 2015; Dufresne, 2017; Trache et al., 2020). Entre las principales aplicaciones en la ciencia de los polímeros, las membranas biodegradables surgen como una alternativa prometedor en la industria de empaques alimenticios y el sector agrícola, ya que pueden ser utilizadas para aumentar la conservación de los alimentos (Hoy-Fang et al., 2020). Además, este tipo de biomembrana también se puede aplicar en la administración de fármacos (Bakrudeen et al., 2016).

Considerando la aplicación industrial, las nanofibras de celulosa se han utilizado como un aditivo en la elaboración de membranas poliméricas, como el almidón (Menezes et al., 2021), acetato de celulosa (Petersson et al., 2009), proteína de soja (Wang et al., 2006), quitosano (Urbina et al., 2018), entre otros. Se ha demostrado que las nanofibras pueden mejorar las propiedades mecánicas de las membranas, factor limitante para la mayoría de las aplicaciones industriales (Tan et al., 2015; Soni et al., 2020). Diversos estudios han determinado que las membranas poliméricas elaboradas con nanofibras poseen mejores propiedades mecánicas en comparación con membranas a base de polímeros de matriz natural con micro y

macrocompuestos o con adición de compuestos sintéticos, que tienen un alto costo de producción (Brinchi et al., 2012).

En este contexto, este capítulo describe algunos de los tratamientos y técnicas de caracterización utilizados por el Laboratorio Nacional de Nanotecnología de Costa Rica para la obtención de nanocelulosa a partir de residuos agroindustriales, como piña y naranja.

Además, se presentan algunas experiencias de trabajo con este nanomaterial mediante aplicaciones en diferentes áreas; su utilización como parte de diferentes ensamblajes moleculares o modificada (funcionalizada) para diversos fines en el área de medicina, alimentos, agricultura. Además, se presenta una investigación relativa al uso de la nanocelulosa como aditivo en mezclas para materiales de construcción y como material de refuerzo en la formulación de microcápsulas de alginato. Dichas aplicaciones se han podido llevar a cabo gracias a proyectos nacionales e internacionales financiados (Solís et al., 2019; Corrales et al., 2018; Camacho et al., 2017) así como por las diversas colaboraciones internacionales (Lecot et al., 2021). Asimismo, se describe un estudio de factibilidad en el cual se realizó la evaluación de la viabilidad de producción de nanocelulosa a escala industrial y se describen algunos usos de subproductos obtenidos a partir del proceso de producción de nanocelulosa, como el uso de la sílice biogénica como materia prima para la generación de un recubrimiento antimicrobiano.

Residuos lignocelulósicos

La biomasa lignocelulósica de residuos agrícolas y forestales representa un recurso renovable, abundante y económico para la producción de combustibles y productos químicos (Ali et al., 2020; Bilal et al., 2021). Estos residuos tienen una estructura compleja que consta de tres componentes poliméricos principales, hemicelulosa, celulosa y lignina (Figura 1) (Shu-rong et al., 2017; Menezes et al., 2017).

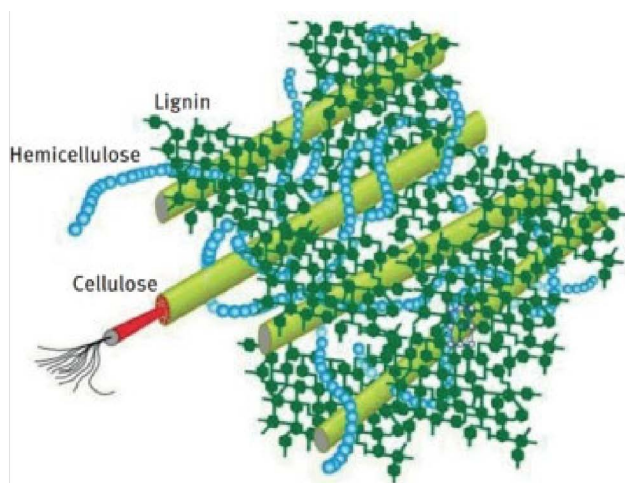


Figura 1. Representación de los componentes estructurales de la biomasa lignocelulósica. Adaptado de Shurong et al., 2017.

La lignocelulosa es el componente predominante de las plantas leñosas y la materia orgánica vegetal, además, de que constituye la biomasa más abundante del planeta (Barakat et al., 2014; Suryadi et al., 2022). A escala mundial, se estima que cada año se desechan 1.300 billones de toneladas de residuos lignocelulósicos de origen agroindustrial (Chiu y Lo, 2016; Ravindran et al., 2018). Ante esto, estos residuos se han sido más utilizados en varios procesos, entre los que podemos incluir la conversión y fragmentación de este material como fuente para la obtención de productos como las nanofibras de celulosa (Zhou et al., 2013; Shruthy y Preetha, 2019).

Entre los componentes de la biomasa vegetal, la celulosa es el componente principal de la pared celular de plantas y algas, es un polímero de glucosa con enlaces glucosídicos β -1,4, y es considerado el carbohidrato más abundante en la naturaleza (Figura 2), constituyendo cerca del 30-50 % del peso seco de la materia lignocelulósica (Bhawana, 2019; Suryadi et al., 2022). Por estas características, este tema ha atraído el interés de los investigadores para su uso en el desarrollo de fuentes de energía renovables (Krogell et al., 2013; Liang et al., 2020).

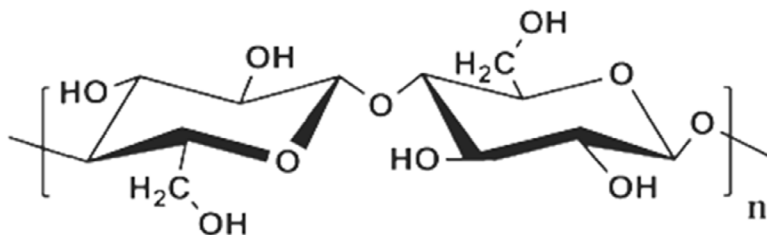


Figura 2. Estructura representativa de la polimerización de celulosa a partir de enlaces glucosídicos β -1,4. Adaptado de Peng et al. (2016).

Estructuralmente, la celulosa se compone de microfibrillas altamente cristalizadas entre matrices amorfas, lo que dificulta que las enzimas realicen la hidrólisis. Para utilizar la celulosa como fuente de nutrientes, es necesaria su despolimerización a través de métodos que promuevan la escisión de los enlaces glucosídicos β -1,4, liberando unidades de glucosa (Liu y Cao, 2013; Kassaye et al., 2022).

Tratamientos de la biomasa

Considerando la alta disponibilidad, el poder de conversión y la viabilidad económica, se han desarrollado varios procesos biotecnológicos para aprovechar los residuos lignocelulósicos para la producción de diferentes productos como alcohol, enzimas, ácidos orgánicos, nanofibras y nanocristales de celulosa. Para que esto sea viable, estos residuos deben pasar por una etapa que permita el fraccionamiento de sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina), lo que permitiría su uso de manera más eficiente (Phitsuwan et al., 2013; Azelee et al., 2014).

Los procesos de tratamiento de materiales lignocelulósicos pueden implicar el uso de disolventes orgánicos (acetona, butanol, tolueno, diclorometano) y ácidos minerales (HCl, H_2SO_4), que forman nuevos residuos corrosivos y que pueden suponer un riesgo potencial para la salud humana (Yi et al., 2013; Lee et al., 2014). De esta forma, los pretratamientos a base de reactivos alcalinos y líquidos iónicos pueden ser una alternativa eficiente para promover la hidrólisis de los componentes de la materia lignocelulósica (Merino y Cherry, 2007; Kumar et al., 2009; Boujemaoui et al., 2015).

Tratamientos químicos

La hidrólisis ácida es el método más utilizado para extraer nanofibras de celulosa de diversos recursos vegetales. Sin embargo, con este tratamiento químico se genera una gran cantidad de desechos después del proceso, lo que puede causar daños potenciales al medioambiente y la salud humana (Satyamurthy y Vigneshwaran, 2013; Batista et al., 2020).

La nanocelulosa obtenida por hidrólisis con ácido sulfúrico se degrada a temperaturas más bajas que su fibra original. Esto se debe a que la incorporación de grupos sulfato en la superficie de la celulosa después de la hidrólisis ácida ejerce un efecto catalítico sobre las reacciones de degradación térmica de las cadenas de celulosa, debido a las reacciones de deshidratación. Otro efecto que se presenta es el reemplazo de los grupos OH de la celulosa por grupos sulfato, lo que conduce a una disminución de la energía de activación para la degradación de las cadenas de celulosa (Roman y Winter, 2004; Cheng et al., 2011; Benini et al., 2017).

Como alternativa al uso de ácidos como agente de despolimerización, la extracción alcalina puede ser efectiva para la remoción de hemicelulosa, ya que este tipo de tratamiento promueve la desestructuración de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre la celulosa y la hemicelulosa y la escisión total o parcial de los enlaces éster en la pared celular, dando como resultado la disolución de la hemicelulosa y la desorganización de la cadena celulósica (Huang et al., 2021; Schmitz et al., 2021). Sin embargo, como esta separación no es integral, es necesario utilizar un tratamiento adyacente para eliminar componentes distintos a la celulosa (Ayoub et al., 2013; Zhang et al., 2013; Lu et al., 2021).

Todavía dentro de las alternativas de tratamientos químicos, los líquidos iónicos (LI) se han mostrado muy prometedores para el tratamiento de residuos lignocelulósicos, especialmente aquellos en los que al menos un ión (catión) es orgánico y cuyos puntos de fusión son inferiores o no muy por encima de la temperatura ambiente, lo que favorecería su uso industrial al reducir los costos energéticos (Seoud et al., 2007; Amini et al., 2021). Los LI se designan como solventes “verdes”, ya que tienen una presión de vapor extremadamente baja, no son inflamables y son térmica y químicamente estables, lo que permite el reciclaje del solvente durante

el proceso del tratamiento. Estos compuestos iónicos también tienen la capacidad de separar la materia orgánica e inorgánica, así como afectar la miscibilidad en agua y solventes inorgánicos, favoreciendo su uso para el tratamiento de la biomasa (Seoud et al., 2007; Yoo et al., 2017).

Los LIs tienen propiedades físicas y químicas que pueden ser controladas por la combinación de cationes y aniones que los componen, favoreciendo así los enlaces entre las moléculas de los ILs y el residuo a tratar. Además, es posible destacar que cuanto menos lipofílico es un líquido iónico, más eficiente es su desempeño la disolución de la celulosa (Boujemaoui et al., 2015; Liu et al., 2021).

El mecanismo de despolimerización del material lignocelulósico por los líquidos iónicos involucra a los átomos de hidroxilo de celulosa que forman un sistema donador/aceptor de electrones, que interactúa con los LI. Dentro de este sistema, los átomos de oxígeno actúan como donantes de electrones, mientras que el hidrógeno actúa como aceptor. De esta manera, los iones libres de los LI se asocian con los protones hidroxilo de la celulosa, mientras que los cationes forman un complejo con el oxígeno hidroxilo, interrumpiendo así el enlace de hidrógeno en la celulosa y promoviendo su fragmentación (Cao et al., 2009; Reddy y Yang, 2015). Además, es posible destacar que los LI basados en el catión imidazolio pueden contribuir a la disolución de la celulosa, debido a su relativa acidez y capacidad de asociarse con el oxígeno de los grupos OH de la celulosa (Fei et al., 2007; Dissanayake et al., 2018).

Además de los tratamientos químicos, se pueden utilizar tratamientos biológicos, que son bastante eficientes en la separación de los componentes de la biomasa lignocelulósica cuando se realizan en condiciones ideales de temperatura, pH y disponibilidad de nutrientes.

Tratamientos biológicos

Considerando el papel de los hongos en el proceso de degradación enzimática de la materia orgánica, estos pueden ser utilizados en el proceso de degradación parcial de residuos lignocelulósicos (Andlar et al., 2018) (despolimerización de los monómeros constituyentes), con el objetivo de obtener nanofibras de celulosa.

Según el tipo de degradación de los materiales lignocelulósicos, los hongos se clasifican en degradación leve, degradación parda y degradación blanca (basidiomicetos). Aquellos con degradación leve pertenecen a los grupos Deuteromycetes y Ascomycetes, los cuales tienen la capacidad de hidrolizar polisacáridos, pero pierden rendimiento cuando se usan para la degradación de lignina. Los hongos de degradación pardos o marrones (familias Polyporaceae e Hymenochaetaceae) son excelentes descomponedores de celulosa y hemicelulosa, mientras que los hongos de degradación blancos están adaptados para la degradación de la lignina (Aguir y Ferraz, 2012; Taylor et al., 2015).

La degradación parcial del material lignocelulósico por los hongos de la pudrición blanca se atribuye respectivamente a tres enzimas, dos glicoproteínas, la lignina peroxidasa (LiP) y manganeso peroxidasa (MnP) y una fenoloxidasa extracelular, la lacasa (Lac), las cuales son responsables del inicio de la despolimerización de la lignina (Chowdhary et al., 2019; Kumar et al., 2020). Esta degradación probablemente se deba a la alta actividad oxidativa y la baja especificidad de las enzimas ligninolíticas en relación con el sustrato. Por lo tanto, los hongos de pudrición blanca y sus enzimas son útiles no solo en algunos procesos industriales como biopulping y biocarga, sino también en la biorremediación (Raveendran et al., 2016; Krumova et al., 2018).

El proceso de degradación del residuo lignocelulósico parte de su hidrólisis proporcionada por la lignina peroxidasa y manganeso peroxidasa, enzimas secretadas por los hongos en respuesta a la limitación de nutrientes durante su metabolismo secundario. Este proceso ocurre a través de reacciones mediadas, que ocurren por la sustracción de un electrón del núcleo aromático de la lignina, para formar radicales catiónicos inestables y, en consecuencia, se forman productos de reacciones no enzimáticas y radicales catiónicos como el agua y otros nucleófilos (Cong et al., 2013).

Otra enzima producida por los hongos durante la degradación de los materiales lignocelulósicos es la lacasa, que actúa en la captura de electrones de las cadenas fenólicas, debido a la reducción del ion Cu^{2+} en el Cu^+ , reduciendo el O_2 a H_2O y permitiendo que la enzima actúe de forma cíclica. Sin embargo, estas enzimas también pueden degradar estructuras no fenólicas mediante la oxidación de algunos mediadores como los iones

Mn²⁺ (Aguilar y Ferraz, 2011). Según Zhao et al. (2012), la cooperación entre las enzimas ligninolíticas en el proceso de degradación biológica de la lignina y la celulosa parcial se da en función de la proporción de la actividad de estas enzimas, factor que incide en la tasa de degradación de los residuos.

Kuwahara (1984) fue el primero en describir la peroxidasa como dependiente del manganeso para el mantenimiento del ciclo catalítico. Esta peroxidasa requiere peróxido de hidrógeno como cosustrato, actuando como catalizador en la oxidación de Mn²⁺ a Mn³⁺. El ion Mn³⁺ unido con un ácido orgánico actúa como agente primario en la hidrólisis de la lignina. Por lo tanto, la MnP se considera una enzima clave en el proceso de deslignificación por hongos de la pudrición blanca (Saparrat et al., 2002; Jović et al., 2022).

Aunque los hongos de la pudrición blanca son eficientes en el inicio de la despolimerización de la materia lignocelulósica, aún pueden considerarse inespecíficos en lo que respecta a la degradación de la celulosa. Para ello, es posible hacer uso de cepas productoras de enzimas celulolíticas o realizar un consorcio entre estos dos grupos de microorganismos (Behera et al., 2016).

Además de las enzimas celulolíticas, la hidrólisis de la celulosa puede estar directamente relacionada a su separación de la hemicelulosa, que a su vez permite el enlace entre las cadenas de celulosa. La despolimerización de la hemicelulosa requiere un conjunto complejo de enzimas extracelulares como las celulasas, debido a su estructura de heteropolisacárido ramificado. Algunas de las enzimas que se pueden utilizar en este proceso son: b-1,4-endoxilanasas (1,4-b-D-xilana xilohidrolasa - EC 3.2.1.8); b-D-xilosidasas (b-D-xilosido xilohidrolasa - EC 3.2.1.37); acetilxilanoesterasa (EC 3.1.1.6); arabinasa (EC 3.2.1.99); a-glucuronidasa (EC 3.2.1.-); ácido ferúlico esterasa (EC 3.1.1.-) (Crepin et al., 2004; Caufrier et al., 2003; Kulkarni et al., 1999; Kurakabe, 1997).

Tras los procesos de tratamiento, ya sea químico o biológico, las fibras lignocelulósicas se despolimerizan, permitiendo el aprovechamiento de sus fracciones de forma específica, ya sea para la producción de combustibles a partir de la fermentación de los sacáridos presentes en el residuo (Pasin et al., 2020), para la producción de disolventes (Luxin et al., 2017) y

edulcorantes (Moraes et al., 2020) así como para la inducción de la síntesis enzimática (Menezes et al., 2017) y la extracción de nanofibras de celulosa (Yu et al., 2021).

Síntesis biológicas directa

El desarrollo de metodologías para la producción y aplicación de materiales biodegradables ha crecido en los últimos años con el objetivo de desarrollar procesos más eficientes que los convencionales, además de asegurar la preservación del medioambiente con base en el concepto de bioeconomía. Teniendo en cuenta los materiales biodegradables, la celulosa bacteriana (CB), considerada un polímero de carbohidratos de fácil obtención y con potencial de aplicación en varias áreas, ha ido ganando protagonismo (Selorm y Sukyai, 2020; Choi et al., 2022).

La CB tiene la misma fórmula química que la celulosa vegetal, formando parte del grupo de los hidratos de carbono. Además, la celulosa de origen bacteriano también está formada por subunidades de celobiosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos (Portela et al., 2019). En general, la producción de CB, en comparación con la celulosa vegetal, es más eficiente, económica y ecológicamente sostenible, ya que representa una reducción del impacto ambiental al eliminar la producción de residuos secundarios, generados a través de los reactivos químicos utilizados en la despolimerización del material lignocelulósico (Maiuolo et al., 2021). Además, la CB no está unida a otras subunidades (hemicelulosa y lignina) y extractos de materiales lignocelulósicos, por lo que puede considerarse químicamente pura (Reiniati et al., 2017, Portela et al., 2019).

Por sus características, CB es un producto con alta aplicabilidad industrial. Mientras que las fibras de celulosa vegetal tienen dimensiones macrométricas, que requieren procesos de reducción, las fibras CB tienen un carácter nanométrico (Stanisławska, 2016; Dórame-Miranda et al., 2018) lo que les confiere propiedades interesantes, como cristalinidad, alta resistencia mecánica, alta capacidad de retención de agua, bajo grado de polimerización y biocompatibilidad (Gorgieva y Trček, 2019).

La celulosa bacteriana puede ser biosintetizada por varias especies de bacterias (Figura 3) pertenecientes a los géneros: *Acetobacter*, *Achromo-*

bacter, Aerobacter, Agrobacterium, Alcaligenes, Azotobacter, Escherichia, Komagataeibacter y Gluconacetobacter (Choi y Shin, 2020), Pseudomonas, Rhizobium y Sarcina (Zhong, 2020; Lahiri et al., 2021). Luego del primer estudio documentado sobre la producción de CB reportado por Brown (1886), se realizaron otras investigaciones, buscando identificar especies con gran potencial productivo, entre ellas las bacterias del género Komagataeibacter, formadas en gran parte por bacterias que antes pertenecían al género Gluconacetobacter, que tienen una alta eficiencia de producción de nanocelulosa, además son fácilmente inducibles a partir de diferentes fuentes complejas de carbono y nitrógeno, como los residuos lignocelulósicos (Yamada et al., 2012; Singhanía et al., 2021).

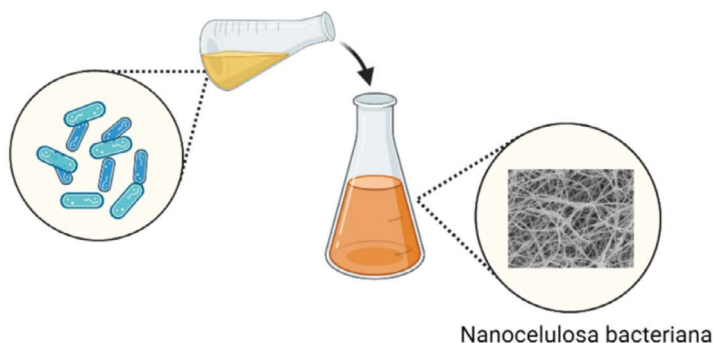


Figura 3. *Síntesis de nanocelulosa bacteriana*. Creado con BioRender.com.

Celulosa microcristalina y nanocristalina

Actualmente, se están estudiando varios tipos de partículas de celulosa para numerosas aplicaciones comerciales. La celulosa microcristalina (CM) es un material comercialmente disponible que se utiliza para aplicaciones en la industria farmacéutica y alimentaria y también como material de partida para preparar celulosa nanocristalina (CN) (Klemm et al., 2011; Gupta et al., 2019).

La CM tiene dimensiones alrededor de 10-50 μM , mientras que la celulosa nanocristalina (CN) generalmente se refiere a materiales celulósicos con anchos y largos de 5-70 nm y entre 100 nm y varios micrómetros,

respectivamente. Según sus dimensiones, funciones y métodos de preparación, estas nanoestructuras se pueden clasificar en tres subcategorías principales: nanocelulosa (CN), celulosa microfibrilar (CMF), y nanocelulosa bacteriana (NCB) (Klemm et al., 2011; Su et al., 2018).

Además de la diferencia de tamaño, los tres tipos de nanoestructuras mencionadas anteriormente difieren en la flexibilidad. Teniendo la CN del tipo nanofibrilar un carácter más flexible porque tiene dominios cristalinos y amorfos alternados en su composición, mientras que la CMC tiene varillas rígidas con partículas 100 % de celulosa y altamente cristalino (Klemm et al., 2011). En general, la amplia variedad de morfologías, dimensiones y grado de cristalinidad de las nanofibras está directamente influenciada por la fuente del material celulósico, las condiciones de preparación y la técnica experimental utilizada (Habibi et al., 2010; Trache et al., 2020).

En las últimas décadas, numerosos estudios han demostrado que las nanofibras de celulosa (NFC) y nanocristales de celulosa (CNC) pueden incorporarse en una amplia gama de matrices poliméricas, incluidas las sintéticas y naturales (como almidón, PLA y quitosano), para la producción de nanocompositos con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y de barrera (Siqueira et al., 2010; Duran et al., 2012; Zhang et al., 2021).

Además de dar refuerzo mecánico a los polímeros, la NFC y la CNC tienen otras aplicaciones, como un uso potencial en la elaboración de espumas, aerogeles (Eichhorn et al., 2010; Lavoine et al., 2017), y membranas de permeabilidad selectiva para diálisis (Li et al., 2011; Jorfi y Foster, 2014). Asimismo, pueden ser utilizados en la síntesis o mejora de materiales adhesivos (Kajtna y Šebenik, 2017), baterías de litio, soportes para inmovilización enzimática o híbridos de celulosa y metales nobles para su aplicación como biosensores (Samir et al., 2006; Velusamy et al., 2017), entre otros.

Aplicaciones recientes de la nanocelulosa desarrolladas en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC CENAT

Adición de nanocelulosa en mezclas para materiales de construcción

El concreto convencional, sin refuerzo, es un material que se caracteriza por tener una alta resistencia a la compresión y es uno de los compuestos más versátiles en la construcción. Sin embargo, existe la necesidad de modificar algunas de sus propiedades, tales como la resistencia a la tracción, la dureza, y la durabilidad para aplicaciones más específicas. Actualmente, esta y otras deficiencias pueden ser superadas por medio del uso de un refuerzo convencional y, en cierta medida, por la inclusión de fibras. Las fibras naturales pueden constituir una posibilidad de uso para modificar las propiedades del concreto, ya que están disponibles en grandes cantidades, representan una fuente renovable continua y por lo tanto constituyen un material alternativo para reforzar y mejorar las propiedades físicas y mecánicas del concreto (Paricaguán et al., 2019).

Como parte del trabajo del Laboratorio Nacional de Nanotecnología en el área de biorrefinería, se realizó un estudio de evaluación del efecto de la adición de nanocelulosa obtenida a partir del rastrojo de piña en mezclas para materiales de construcción. En esta investigación se evaluaron las posibles variaciones en las propiedades de resistencia a tensión, compresión y trabajabilidad de mezclas de mortero de cemento hidráulico adicionadas con distintos porcentajes de nanocelulosa.

Las fibras se caracterizaron mediante Termogravimetría (TGA), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis de humedad. Luego, fueron sometidas a tratamientos químicos para producir dos aditivos a base de nanocelulosa: nanocelulosa aislada (NC) y nanocelulosa con microsilica (SC). Se realizaron mezclas con cuatro porcentajes de adición de nanocelulosa, además de la mezcla patrón (0 %). Los porcentajes en estado acuoso respecto al peso del cemento para cada aditivo obtenido fueron de 0,125 %, 0,25 %, 0,50 %, y 1 %. Con respecto a los resultados obtenidos,

en todas las mezclas se obtuvo una reducción porcentual en la relación agua/cemento en comparación a la mezcla patrón. Las reducciones porcentuales fueron mayores para las adiciones del sustrato completo (SC) en comparación con las de la NC. Así mismo, en todas las mezclas, se obtuvieron valores de resistencia a la tensión (Figura 4) y a la compresión mayores a la mezcla patrón. Adicionalmente, todos los promedios de resistencia a la tensión y de resistencia a la compresión obtenidos en las mezclas con adición de la NC presentaron resultados superiores a las mezclas con adición del sustrato completo (Solís et al., 2019).

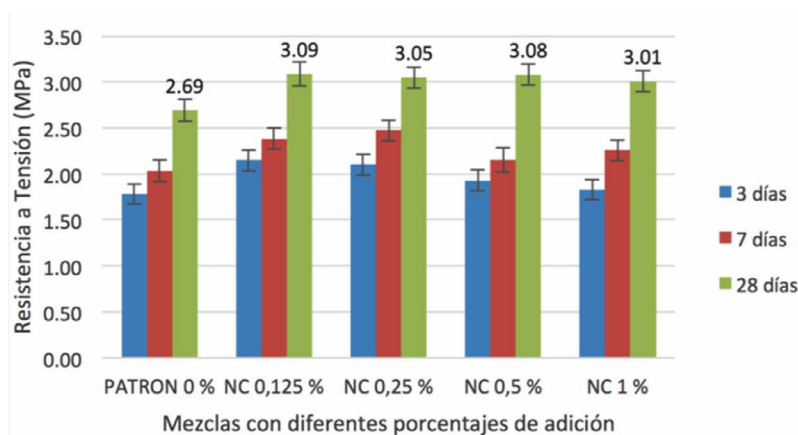


Figura 4. Resistencia a tensión en mezclas cementicias con adición de nanocelulosa (NC)

Fuente: Solís, E. Tesis de Licenciatura, Ingeniería Civil, Universidad de Costa Rica.

Microcápsulas de alginato reforzadas con nanocelulosa para la encapsulación de conidios de Trichoderma longibrachiatum

Trichoderma es un género de hongo saprófito, muy utilizado para el control de plagas en plantas debido a su capacidad de producir enzimas y metabolitos secundarios para el control de los fitopatógenos (Degani et al., 2021; Nuangmek et al., 2021). Sin embargo, se ha determinado que las formulaciones comerciales que actualmente existen y que no involucran encapsulamiento, tienen el inconveniente de que disminuyen la viabilidad del hongo. Es debido a esto, es que en los últimos años se han incrementa-

do las investigaciones relativas a la protección de las esporas de *Trichoderma* en contra del estrés biótico y abiótico, y de esta forma aumentar la viabilidad del hongo y por ende el tiempo de almacenamiento de *Trichoderma*. Una de estas estrategias de protección es a través de la microencapsulación (Maruyama et al., 2020; Peil et al., 2020).

La microencapsulación constituye una estrategia fundamental para la protección y liberación controlada de biomoléculas y microorganismos (Maruyama et al., 2020; Bennacef et al., 2021). Diversos polímeros naturales se han utilizado para la síntesis de microcápsulas, entre ellos los polisacáridos y las proteínas, son los más utilizados actualmente (Ngwuluka et al., 2020; Maleki et al., 2020).

Recientemente, en el LANOTEC se está desarrollando una línea de investigación relacionada al desarrollo de microcápsulas de alginato utilizando el método de emulsión agua en aceite (W/O) y se está evaluando la incorporación de diferentes concentraciones de quitosano (0,25, 0,5 y 1 %) como material de recubrimiento a la formulación de alginato, y la adición de tres concentraciones de nanocelulosa proveniente de fibras de algodón (0,25, 0,5 y 1 %) como agente de refuerzo mecánico (Figura 5). Las microcápsulas se han caracterizado mediante técnicas como la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Análisis termogravimétrico (TGA), Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y Microscopio electrónico de barrido (SEM), con resultados promisorios. Además, en conjunto con la Universidad Nacional de Costa Rica, estas micropartículas se están utilizando para la encapsulación de conidios del hongo *Trichoderma longibrachiatum*, con el fin de evaluar su viabilidad bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempos de almacenamiento, además, de que se están desarrollando pruebas de antagonismo in vitro para el control de *Fusarium oxysporum*.

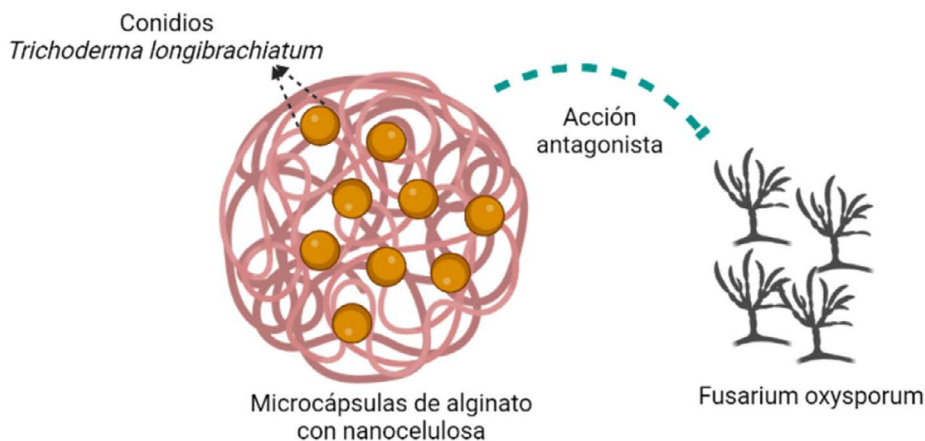


Figura 5: Microencapsulación de conidios de *Trichoderma longibrachiatum* y su acción antagonista para el control de *Fusarium oxysporum*. Creado con BioRender.com

Funcionalización de nanocelulosa para la inmovilización de radiofármacos para diagnóstico de cáncer

La nanocelulosa se presenta como un material muy prometedor para diversos fines, y particularmente se muestra muy rentable para aplicaciones en biomedicina por ser un material biocompatible, biodegradable y no tóxico (Lecot, 2021; Patil, 2022; Curvello, 2019). Asimismo, los derivados del ácido hidrazinonicotínico (HYNIC) han sido utilizados como agentes de coordinación para su unión a ^{99m}Tc en el desarrollo de radiofármacos (Liu, 2005; Anzola, 2019). Para ello, el LANOTEC en conjunto con el laboratorio de Técnicas Nucleares Aplicadas a la Bioquímica y Biotecnología (Uruguay), estudiamos y desarrollamos NC-HYNIC- ^{99m}Tc para el diagnóstico por imagen, utilizando NC obtenida de cascara de arroz, *Trichoderma reesei* y *Phanerochaete chrysosporium* en un sistema de semifermentación sólida para generar un potencial agente nanoradiofarmacéutico.

En este trabajo, se realizó la separación de nanosílice, microcelulosa y nanocelulosa utilizando la técnica TAPPI T203 os-74 (Lopretti, 1990; Lopretti, 2017). Luego la síntesis del conjugado NC-HYNIC se realizó siguiendo un procedimiento de un solo paso. El conjugado NC-HYNIC

se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). A partir de estas técnicas se caracterizó la NC, presentando una estructura de nanofibras de tipo laminar. El rendimiento de NC fue del 55 %, y el conjugado NC-HYNIC de un 36 %. Los análisis de TGA y FTIR mostraron que la NC funcionalizada con HYNIC tenían características similares a las de NC. Además, el análisis AFM de la NC funcionalizada mostró una altura promedio de 8 ± 3 nm, mientras que la NC mostró una altura promedio de 10 ± 4 nm.

Posteriormente, se estudió la unión a ^{99m}Tc , y la pureza del producto radiomarcado por cromatografía ITLC. El proceso de radiomarcaje fue muy eficiente con una pureza radioquímica de $98 \pm 1,2$ %, lo cual muestra la posibilidad de un potencial agente de imagen para diagnóstico oncológico.

Nanocelulosa como refuerzo en membranas poliméricas

El procedimiento químico más utilizado para la producción de nanocelulosa es la hidrólisis ácida. Sin embargo, este tipo de tratamiento puede generar impacto ambiental y aún ofrece baja posibilidad de reutilización (Boujemaoui et al., 2015). Como alternativa es posible realizar la hidrólisis usando líquidos iónicos (LI), que son menos agresivos para el medioambiente, presentan baja presión de vapor, no son inflamables y son térmica y químicamente estables, lo que permite su reciclaje durante el proceso de tratamiento (Elgharbawy et al., 2016; Zhang et al., 2017).

Las nanofibras de celulosa tienen potencial de aplicación en el campo de los polímeros y materiales, biosensores y refuerzo mecánico. Este potencial hace que las nanofibras sean promisorias para su aplicación en membranas biodegradables en la industria del embalaje (Mateo et al., 2021; Menezes et al., 2021). De esta forma, se desarrolló una propuesta para la obtención de nanofibras de celulosa a partir del tratamiento biomasa lignocelulósicas por LI, para posterior incorporación en membranas poliméricas con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas.

El tratamiento químico se realizó mediante hidrólisis con líquidos iónicos (Metilimidazolio, THTDP (Br) y THTDP (CH_3SO_3)). Todas las muestras tratadas fueron caracterizadas a través de ensayos térmicos, morfológicos, estructurales y mecánicos, para confirmar la extracción y características de la nanocelulosa obtenida, que luego se aplicó en la producción de nanocompositos (membranas). Para la obtención de la membrana se preparó una suspensión compuesta por almidón soluble, glicerol (plastificante) y agua. Posteriormente, la mezcla se sometió a condiciones controladas de calentamiento, agitación y tiempo. Luego, se agregó a la mezcla un porcentaje de una solución de nanofibras de celulosa.

A partir de los resultados de rendimiento de extracción, se pudo confirmar la eficiencia de este tratamiento, especialmente para los LI con imidazolio, lo que también fue confirmado por análisis de microscopía SEM y AFM, que permitió observar una mayor concentración y homogeneidad de fibras en este tratamiento (Figura 6). Además, se pudo verificar que luego del proceso de incorporación de las nanofibras de celulosa en las membranas de almidón, hubo un aumento en la resistencia mecánica, comprobado por la mejora de los parámetros de la prueba de tracción (tiempo de elongación, fuerza de tracción y módulo de elasticidad).

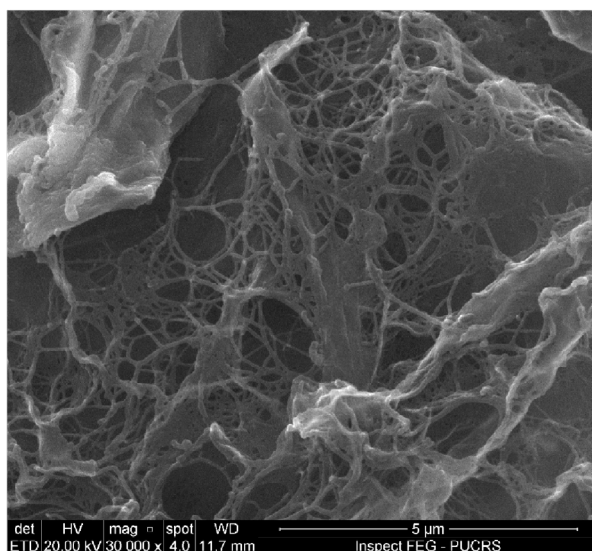


Figura 6: Nanofibras de celulosa extraídas a partir del tratamiento con el líquido iónico metilimidazolio

Evaluación de la viabilidad de producción de nanocelulosa

El Laboratorio Nacional de Nanotecnología, inició el desarrollo de sus investigaciones en la obtención y aprovechamiento de nanocelulosa enfatizando en los últimos años en los residuos de la industria de la piña. Sin embargo, en Costa Rica, la información sobre estudios que permitan determinar una evaluación de viabilidad para la obtención de nanocelulosa son escasos. Por lo cual el LANOTEC elaboró un estudio de factibilidad dividido en: estudio de mercado, estudio técnico, evaluación ambiental y un estudio económico, que logró generar información sobre la producción de este nanomaterial a escala industrial.

En el estudio de mercado, los análisis de demanda, oferta y precios, se realizaron mediante entrevistas y envío de correos electrónicos a expertos nacionales e internacionales. También se utilizó información estadística de instituciones costarricenses y referencias bibliográficas. Con respecto al estudio técnico, el proceso de producción, capacidad de planta y equipos necesarios para el proceso, se verificaron mediante revisión de literatura y estimaciones a partir del estudio de mercado. Además, se utilizó el programa SuperPro Designer para realizar el diagrama de flujo del proceso analizando diferentes eficiencias del método (42 %, 50 % y 95 %). La evaluación ambiental, se desarrolló mediante un análisis descriptivo de los efectos en las actividades que se realizan en el establecimiento y planta de producción, asimismo, se propusieron medidas de mitigación de los efectos con mayor peso sobre el ambiente. Para el estudio económico, toda la información para estimar los costos de producción, costos de administración, costos de ventas y de inversión inicial, se obtuvo del estudio de mercado, del estudio técnico y cotizaciones (Moreno et al., 2019). Los resultados de este estudio mostraron un nivel aceptable de rentabilidad y factibilidad, generando una fuente de información que sea posible utilizar en futuras investigaciones y a la vez, se puedan actualizar y ampliar datos relacionados con el tema.

Subproductos obtenidos del proceso de producción de nanocelulosa

Dentro del proceso químico de producción de nanocelulosa a partir de la biomasa, se pueden obtener otros subproductos, como la microcelulosa, la hemicelulosa, la pectina, la lignina y la sílice. En un estudio previamente publicado por el LANOTEC (Corrales et al., 2018), se encontró sílice biogénica (BSR) en forma de rosetas de 10 μm de longitud y 5 μm de altura en la superficie de la cutícula de la cáscara de piña (Figura 7).

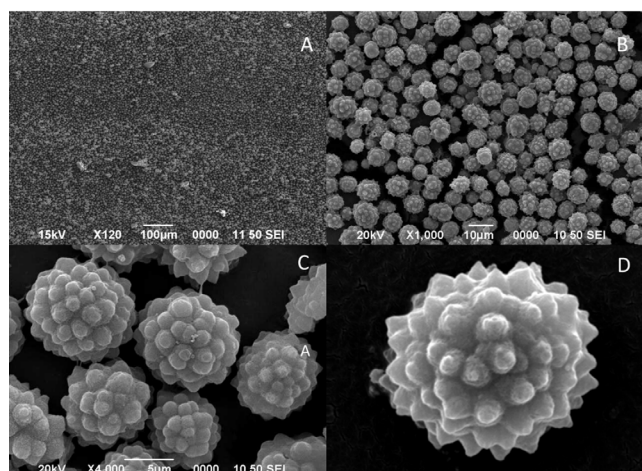


Figura 7. Imágenes en SEM de la sílice biogénica obtenidas como subproducto del proceso de extracción de nanocelulosa

Esta sílice biogénica, formada por gránulos de 300 nm, tienen características interesantes desde el punto de vista industrial ya que mejoran las propiedades mecánicas y la respuesta frente al estrés provocado por el ataque de microorganismos. Con base en esta información previa, recientemente en el LANOTEC se desarrolló una investigación sobre el uso de sílice biogénica proveniente de la cáscara de piña, como materia prima para la generación de películas antiadherentes bacterianas de polidimetilsiloxano (PDMS), y se evaluó la actividad antimicrobiana de la BSR contra *Escherichia coli* y las propiedades antiadhesivas de las películas de BSR en PDMS (Castro-Mora et al., 2022).

El material desarrollado se caracterizó por diversas técnicas, como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y ángulo de contacto con el agua. Con esta investigación, se determinó que la cobertura de alta densidad formada por la sílice biogénica aumentó la rugosidad del PDMS y la repelencia al agua de la superficie y disminuyó la adhesión de la bacteria *Escherichia coli*. Además, se estudió la disrupción de las membranas plasmáticas de las células sanguíneas. Asimismo, en esta investigación se funcionalizó la sílice biogénica con octadeciltriethoxisilano con el objetivo de aumentar la hidrofobicidad entre los vacíos del BSR y su superficie. Gracias a esta funcionalización, se logró disminuir la adhesión de bacterias.

Este proyecto viene a contribuir en la generación de materiales con actividad antimicrobiana, con el fin de aliviar la aparición de varias cepas multirresistentes que se ha relacionado con el uso extensivo de antibióticos. Además, el recubrimiento desarrollado tiene otros usos potenciales, como servir de plataforma para el encapsulamiento de compuestos activos debido a su alta porosidad, que se podrían estudiar a futuro.

Conclusiones

Globalmente existe una gran necesidad de buscarle un uso adecuado a los residuos agroindustriales, con el fin de contribuir a la disminución de la contaminación ambiental, provocada por el exceso de residuos no utilizados. Estos desechos agroindustriales, se podrían emplear dándoles un valor agregado en diferentes áreas tales como la alimentaria, médica, plásticos, agrofertilizantes, entre otros. La biomasa lignocelulósica proveniente de residuos agroforestales representa un recurso abundante, renovable y económico para la producción de diversos productos comerciales. La nanocelulosa producida a partir de la celulosa, constituye un material de alto valor agregado. Además, su uso ha recibido mucha atención en numerosos sectores industriales debido a sus propiedades mecánicas, térmicas, baja densidad, alta biocompatibilidad y biodegradabilidad. Para la producción de la nanocelulosa se pueden utilizar diversos métodos entre ellos, tratamientos químicos, mecánicos, degradación microbiológica y síntesis biológica directa.

Finalmente, es importante impulsar en la gestión del sector agroindustrial, la implementación de más proyectos en los que se puedan aprovechar los residuos biomásicos, contribuyendo así, en la mejora de las condiciones sociales, económicas y ambientales.

Referencias

- Abhijit, S.; Hirokazu, K.; Atsushi, F. (2017) Chapter Two - Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals. *Advances in Catalysis*, 60: 59-123. ISSN 0360-0564. doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.002.
- Aguar, A.; Ferraz, A. (2011). Mechanisms involved in the biodegradation of lignocellulosic materials and related technological applications. *Química Nova*, 34: 1-10. doi: 10.1590/S0100-40422011001000006.
- Aguar, A.; Ferraz, A. (2011) Mechanisms involved in the biodegradation of lignocellulosic materials and related technological applications. *Química Nova*, 34: 1-10.
- Ahmad Khorairi, A. N. S.; Sofian-Seng, N.S.; Othaman, R.; Abdul Rahman, H.; Mohd Razali, N. S.; Lim, S. J.; Wan Mustapha, W. A. (2021). *A Review on Agro-industrial Waste as Cellulose and Nanocellulose Source and Their Potentials in Food Applications*. Food Reviews International, 1-26.
- Akatan, K.; Kabdrakhmanova, S.; Kuanyshbekov, T. et al. (2022) Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method. *Cellulose* 29, 3787–3802 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04527-4>.
- Ali, N.; Zhang, Q.; Liu, Z.Y. et al. (2020) Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic materials for bio-based products. *Appl Microbiol Biotechnol* 104, 455–473. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10158-w>.
- Amini, E.; Valls, C.; Roncero, M.B. (2021) Ionic liquid-assisted bioconversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added products. *Journal of Cleaner Production*, 326: 129275, ISSN 0959-6526. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129275>.
- Andlar, M.; Rezić, T.; Marđetko, N.; Kracher, D.; Ludwig, R.; Šantek, B. (2018). Lignocellulose degradation: An overview of fungi and fungal

- enzymes involved in lignocellulose degradation. *Engineering in life sciences*, 18(11), 768–778. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800039>.
- Anzola, L.K.; Rivera, J.N.; Dierckx, R.A.; Lauri, C.; Valabrega, S.; Galli, F.; Moreno, L.S.; Glaudemans, A.W.J.M.; Signore, A. (2019). Value of Somatostatin Receptor Scintigraphy with 99mTc-HYNIC-TOC in Patients with Primary Sjögren Syndrome. *J Clin Med*, 8(6):763. doi: 10.3390/jcm8060763. PMID: 31151155; PMCID: PMC6616389.
- Ayoub, A.; Venditti, R. A.; Pawlak, J. J.; Sadeghifar, H.; Salam, A. (2013). Development of an acetylation reaction of switchgrass hemicellulose in ionic liquid without catalyst. *Industrial Crops and Products*, 44: 306-314. doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.036.
- Azelee, N. I. W.; Jahim, J. M.; Rabu, A.; Murad, A. M. A.; Bakar, F. D. A.; Illias, R. M. (2014). Efficient removal of lignin with the maintenance of hemicelluloses from kenaf by two-stage pretreatment process. *Carbohydrate Polymers*, 99: 447– 453. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.043.
- Bakrudeen, H. B.; Sudarvizhi, C.; Reddy, B. S. R. (2016). Starch nanocrystals based hydrogel: Construction, characterizations and transdermal application. *Materials science and engineering: C*, 68: 880-889. doi:10.1016/j.msec.2016.07.018.
- Barakat, A.; Chueter, S.; Monlau, F.; Solhy, A.; Rouau, X. (2014). Eco-friendly dry chemo-mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: Impact on energy and yield of the enzymatic hydrolysis. *Applied Energy*, 113: 97–105. doi:10.1016/j.apenergy.2013.07.015.
- Baruah, J.; Nath, B.K.; Sharma, R.; Kumar, S.; Deka, R.C.; Baruah, D.C.; Kalita, E. (2018) Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. *Frontiers in Energy Research* 6: ISSN=2296-598X. Doi:10.3389/fenrg.2018.00141.
- Batista Meneses, D.; Montes de Oca-Vásquez, G.; Vega-Baudrit, J.R. et al. (2020) Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances and possibilities. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 547–564. doi.org/10.1007/s13399-020-00722-0.
- Behera, B. C.; Sethi, B. K.; Mishra, R. R.; Dutta, S. K., Thatoi, H. N. (2017) Microbial cellulases – Diversity e biotechnology with reference to mangrove environment: *A review. Journal of genetic engineering and biotechnology*, 15: 197-210.

- Benini, K.C.C.C.; Pereira, P.H.F.; Cioffi, M.O.H.; Voorwald, H.J.C. (2017) Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from *Imperata brasiliensis* fibers. *Procedia Engineering*, 200: 244-251, ISSN 1877-7058. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.035>.
- Bennacef, C.; Desobry-Banon, S.; Probst, L.; Desobry, S. (2021). Advances on alginate use for spherification to encapsulate biomolecules. *Food Hydrocolloids*, 118, 106782.
- Bhawana Chaurasia. (2019) “Biological pretreatment of lignocellulosic biomass (Water hyacinth) with different fungus for Enzymatic hydrolysis and Bio-ethanol production Resource: Advantages, Future work and Prospects”. *Acta Scientific Agriculture* 3. 5: 89-96.
- Bilal, M.; Vilar, D.S.; Eguiluz, K.I.V.; Ferreira, L.F.R.; Bhatt, P.; Iqbal, H.M.N. (2021). 7 - *Biochemical conversion of lignocellulosic waste into renewable energy*. Advanced Technology for the Conversion of Waste into Fuels and Chemicals, Woodhead Publishing, 2021: 147-171, ISBN 9780128231395, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823139-5.00007-1>.
- Boujemaoui, A.; Mongkhontreerat, S.; Malmström, E.; Carlmark, A. (2015). Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 115: 457–464. doi:10.1016/j.carbpol.2014.08.110.
- Brinchi, L.; Cotana F.; Fortunati E.; Kenny J.M. (2012). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94: 154– 169. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.033.
- Camacho, M.; Corrales, Y.; Lopretti, M.; Bustamante, L.; Moreno, G.; Alfaro, B.; Vega, J. (2017). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues” *Journal of Renewable Materials*. *Journal of Renewable Materials*, 5(5), 271-279, doi:10.7569/JRM.2017.634117.
- Cao, Y.; Wu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Zhang, Y.; He, J. (2009). Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chemical engineering journal*, 147: 13-21. doi:10.1016/j.cej.2008.11.011.

- Castro-Mora, M.; Vásquez-González, M.; Cordero-Guerrero, J.; Benavides-Acevedo, M.; González, J.; López-Brenes, M. J.; Corrales-Ureña, Y. (2022). Bacterial anti-adhesive films of PDMS coated with microstructures of biogenic silica rosettes extracted from pineapple peels residues. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101881.
- Caufrier, F.; Martinou, A.; Dupont, C.; Bouriotis, V. (2003) Carbohydrate esterase family 4 enzymes: substrate specificity. *Carbohydrate Research*, 338: 687-692.
- Chen, W.; Yu, H.; Liu, Y.; Hai, Y.; Zhang, M.; Chen, P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18: 433-442. doi:10.1007/s10570-011-9497-z.
- Chiu, S. L. H.; Lo, I. M. C. (2016). Reviewing the anaerobic digestion and co-digestion process of food waste from the perspectives on biogas production performance and environmental impacts. *Environ Sci Pollut Res*, 23: 24435-24450. doi:10.1007/s11356-016-7159-2.
- Choi, S. M.; Shin, E. J. (2020). *The Nanofication and Functionalization of Bacterial Cellulose and Its Applications*. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), 10(3), 406. <https://doi.org/10.3390/nano10030406>.
- Choi, S.M.; Kummara, M.r.; Sun, M.Z.; Eun, J.S.; Sung, S.H. (2022). “Bacterial Cellulose and Its Applications” *Polymers* 14, no. 6: 1080. <https://doi.org/10.3390/polym14061080>.
- Chowdhary, P.; More, N.; Yadav, A.; Bharagava, R. (2018). *Ligninolytic Enzymes: An Introduction and Applications in the Food Industry*. 10.1016/B978-0-12-813280-7.00012-8.
- Cong, F.; Diehl, B. G.; Hill, J. L.; Brown, N. R.; Tien, M. (2013). Covalent bond formation between amino acids and lignin: Cross-coupling between proteins and lignin. *Phytochemistry*, 96: 449-456.
- Corrales, Y.; Villalobos, C.; Pereira, R.; Camacho, M.; Estrada, E.; Argüello, O.; Vega, J. (2018). Biogenic silica-based microparticles obtained as a sub-product of the nanocellulose extraction process from pineapple peels. *Scientific Reports*, 8:10417, doi:10.1038/s41598-018-28444-4.
- Crepin, V. F.; Faulds, C. B.; Connerton, I. F. (2004). Functional classification of the microbial feruloyl esterases. *Appl Microbiol Biotechnol*, 63: 647-652.

- Curvello, R.; Singh, R.V.; Garnier, G. (2019). *Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications*, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 267, 47-61, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.002>.
- Dahmen, N.; Lewandowski, I.; Zibek, S.; Weidtmann, A. (2018). Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy*, 11: 107-117. Doi:10.1111/gcbb.12586
- Degani, O.; Dor, S; (2021). Trichoderma biological control to protect sensitive maize hybrids against late wilt disease in the field. *Journal of Fungi*, 7(4), 315.
- Devi, A.; Bajar, S.; Havleen, K.; Kothari, R.; Pant, D.; Singh, A. (2022) Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: A Circular Bioeconomy Approach. *BioEnergy Research*. 10.1007/s12155-022-10401-9.
- Dissanayake, N.; Thalangamaarachchige, V.D.; Troxell, S.; et al. (2018). Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. *Cellulose* 25, 6887–6900. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2055-1>.
- Dórame-Miranda, R.; Gámez-Meza, N.; Medina-Juárez, L.A.; Brauer, J.; Ovando-Martínez, M.; Lizardi-Mendoza, J. (2018). Bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter entanii* using pecan nutshell as carbon source and its chemical functionalization. *Carbohydrate Polymers*. 207. 10.1016/j.carbpol.2018.11.067.
- Dufresne, A. (2017). Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current opinion in colloid e interface science*, 29: 1-8. doi:10.1016/j.cocis.2017.01.004.
- Duran, N.; Lemes, A. P.; Amedea, B. S. (2012) Review of cellulose nanocrystals patents: Preparation, composites and general applications. *Recent Patents on Nanotechnology*, 6: 16-28.
- Elgharbawy, A. A.; Alam, M. Z.; Moniruzzaman, M.; Goto, M. (2016). Ionic liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 109, 252–267. Doi.10.1016/j.bej.2016.01.021.
- Eichhorn, S. J.; Dufresne A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J. (2010) Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Material Science*, 45: 1-33, 2010.

- Gorgieva, S.; Trček, J. (2019). Bacterial Cellulose: Production, Modification and Perspectives in Biomedical Applications. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), 9(10), 1352. <https://doi.org/10.3390/nano9101352>.
- Gupta, P. K.; Raghunath, S. S.; Prasanna, D. V.; Venkat, P.; Shree, V.; Chithananthan, C.; Choudhary, S.; Surender, K.; Geetha, K. (2019). An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications. In A. R. Pascual, & M. E. E. Martín (Eds.), *Cellulose*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84727>.
- Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals: Chemistry, SelfAssembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 110: 3479-3500.
- Hoi-Fang T.B.S.; Ooi, C.P.L. (2020). Future perspectives of nanocellulose-based membrane for water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101502, ISSN 2214-7144, doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101502.
- Horn, S.J.; Vaaje-Kolstad, G.; Westereng, B.; et al. (2012) Novel enzymes for the degradation of cellulose. *Biotechnol Biofuels* 5: 45. doi.org/10.1186/1754-6834-5-45.
- Huang, L.Z.; Ma, M.G.; Ji, X.X.; Choi, S.E.; Si, C. (2021). Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 9, 690773. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.690773>.
- Jorfi M.; Foster E. J. (2014). Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of applied polymer science*, 132: 1-14.
- Jović, J.; Hao, J.; Kocić-Tanackov, S.; et al. (2022). Improvement of lignocellulosic biomass conversion by optimization of fungal ligninolytic enzyme activity and molasses stillage supplementation. *Biomass Conv. Bioref.* 12, 2749–2765. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00929-1>.
- Kajtna, J.; Sebenik, U. (2017). Novel acrylic/nanocellulose microsphere with improved adhesive properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 74. 100-106. [10.1016/j.jadhadh.2016.11.013](https://doi.org/10.1016/j.jadhadh.2016.11.013).
- Kakroodi, A. R.; Cheng, S.; Sain, M.; Asiri, A. (2014). Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Nanocomposites Based on Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanofiber from Aloe vera Rind. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1-7. doi.org/10.1155/2014/903498.

- Karthika, K.; Arun, A. B.; Melo, J. S.; Mittal, K. C.; Kumar, M.; Rekha, P. D. (2013). Hydrolysis of acid and alkali presoaked lignocellulosic biomass exposed to electron beam irradiation. *Bioresource Technology*, 129: 646–649, 2013. doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.048.
- Kassaye, S.; Gupta, D.; Pant, K.K.; Jain, S. (2022). Valorization of Microcrystalline Cellulose Using Heterogeneous Protonated Zeolite Catalyst: An Experimental and Kinetics Approach. *Reactions*, 3: 283–299. <https://doi.org/10.3390/reactions3020021>.
- Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. (2011) Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie*, 50: 5438 – 5466.
- Krogell, J.; Korotkova, E.; Eränen, K.; Pranovich, A.; Salmi, T.; Murzin, D.; Willför, S. (2013). Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size. *Bioresource Technology*, 143: 212–220. doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.110.
- Krumova, E.; Kostadinova, N.; Miteva-Staleva, J.; Stoyancheva, G.; Spasova, B.; Abrashev, R.; Angelova, M. (2018). Potential of ligninolytic enzymatic complex produced by white-rot fungi from genus *Trametes* isolated from Bulgarian forest soil. *Engineering in life sciences*, 18(9), 692–701. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800055>.
- Kulkarni, N.; Shendye, A.; Rao, M. (1999). Molecular and biotechnological aspects of xylanases. *FEMS Microbiology Reviews*, 23: 411–456.
- Kumar, A.; Chandra, R. (2020). Ligninolytic enzymes and its mechanisms for degradation of lignocellulosic waste in environment. *Heliyon*, 6(2), e03170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03170>.
- Kumar, K. S.; Manimaran, A.; Permaul, K.; Singh, S. (2009). Production of β -xylanase by a *Thermomyces lanuginosus* MC 134 mutant on corn cobs and its application in biobleaching of bagasse pulp. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 107: 494–498. doi: 10.1016/j.jbiosc.2008.12.020.
- Kurakabe, M.; Shinjii, O.; Komaki, T. (1997) Transxylosilation of β -xylosidase from *Aspergillus awamori* K4. *Biosci Biotechnol Biochem*, 6112: 2010–2014.
- Kuwahara, M.; Glenn, J.K.; Morgan, M.A.; Gold, M.H. (1984). Separation and characterization of two extracellular H₂O₂-dependent oxidases from ligninolytic cultures of *Phanerochaete chrysosporium*. *FEBS Lett.*, 169: 247–250.

- Lahiri, D.; Nag, M.; Dutta, B.; Dey, A.; Sarkar, T.; Pati, S.; Edinur, H. A.; Abdul Kari, Z.; Mohd Noor, N. H.; Ray, R. R. (2021). Bacterial Cellulose: Production, Characterization, and Application as Antimicrobial Agent. *International journal of molecular sciences*, 22(23), 12984. <https://doi.org/10.3390/ijms222312984>.
- Lakhundi, S.; Siddiqui, R.; Khan, N. A. (2015). Cellulose degradation: a therapeutic strategy in the improved treatment of *Acanthamoeba* infections. *Parasites & vectors*, 8, 23. doi.org/10.1186/s13071-015-0642-7.
- Lavoine, N.; Bergström, Lennart. (2017). Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications. *J. Mater. Chem. A*. 5. 10.1039/C7TA02807E.
- Lecot, N.; Gandaras, R.; Batista-Menezes, D.; Montes de Oca-Vásquez, G.; Cabral, P.; García, M.F.; Vega-Baudrit, J.; Cerecetto, H.; Lopretti, M. (2021) Preparation and Characterization of a Novel Nanocellulose-Derivative as a Potential Radiopharmaceutical Agent. *Waste and Biomass Valorization*, 0, -. [doi:10.1007/s12649-021-01495-x](https://doi.org/10.1007/s12649-021-01495-x).
- Lee, H. V.; Hamid, S. B. A.; Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014: 631013. [doi: 10.1155/2014/631013](https://doi.org/10.1155/2014/631013).
- Li, S.; Gao, Y.; Bai, H.; Zhang, L.; Qu, P.; Bai, L. (2011). Preparation and characteristics of polysulfone dialysis composite membranes modified with nanocrystalline cellulose. *Bioresources*, 6(2), 1670-1680.
- Liang, J.; Nabi, M.; Zhang, P.; Zhang, G.; Cai, Y.; Wang, Q.; Zhou, Z.; Ding, Y. (2020). Promising biological conversion of lignocellulosic biomass to renewable energy with rumen microorganisms: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134:110335. ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110335>.
- Liu, J.; Cao, X. (2013) Biodegradation of microcrystalline cellulose in pH-pH recyclable aqueous two-phase systems with water-soluble immobilized cellulase. *Biochemical Engineering Journal*, 79: 136–143. [doi: 10.1016/j.procbio.2012.07.016](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.07.016).
- Liu, S. (2005). 6-Hydrazinonicotinamide Derivatives as Bifunctional Coupling Agents for ^{99m}Tc-Labeling of Small Biomolecules. In: Krause, W. (eds) Contrast Agents III. *Topics in Current Chemistry*, vol. 252. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b101226>.

- Liu, S.; Gonzalez, M.; Kong, C. et al. (2021). Synthesis, antibiotic structure–activity relationships, and cellulose dissolution studies of new room-temperature ionic liquids derived from lignin. *Biotechnol Biofuels* 14, 47. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01898-x>.
- Liu, X.; Jiang, Y.; Wang, L.; Song, X.; Qin, C.; Wang, S. (2020) *Tuning of size and properties of cellulose nanofibers isolated from sugarcane bagasse by endoglucanase-assisted mechanical grinding*. *Industrial Crops and Products*, 146: 112201–. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112201.
- Lopretti, M. (1990). *Sistemas enzimáticos de hongos y bacterias modificadoras de Lignina*. Tesis de PhD en Biología. PEDECIBA, Udelar.
- Lu, Y.; He, Q.; Fan, G.; Cheng, Q.; Song, G. (2021). Extraction and modification of hemicellulose from lignocellulosic biomass: *A review*. *Green Processing and Synthesis*, 10(1), 779-804. <https://doi.org/10.1515/gps-2021-0065>.
- Luxin, Z.; Guoyun, X.; Kun, Y.; Han, Y.; Xiaochang, W. (2017) Furfural production from biomass–derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, 98:68-75, ISSN 0926-6690. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.014>.
- Maiuolo, L.; Algieri, V.; Olivito, F.; Tallarida, M.A.; Costanzo, P.; Jiritano, A.; De Nino, A. (2021). Chronicle of Nanocelluloses (NCs) for Catalytic Applications: Key Advances. *Catalysts*, 11: 96. <https://doi.org/10.3390/catal11010096>
- Maleki, O.; Khaledabad, M.A.; Amiri, S.; Asl, A.K.; Makouie, S. (2020). *Microencapsulation of Lactobacillus rhamnosus ATCC 7469 in whey protein isolate-crystalline nanocellulose-inulin composite enhanced gastrointestinal survivability*. *LWT*, 126, 109224.
- Mateo, S.; Peinado, S.; Morillas-Gutiérrez, F.; La Rubia, M.D.; Moya, A.J. (s/f). Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications—A Review. *Processes*, 9: 1594. <https://doi.org/10.3390/pr9091594>.
- Menezes, D.B.; Brazil, O.A.V.; Romanholo-Ferreira, L.F.; et al. (2017). Prospecting fungal ligninases using corncob lignocellulosic fractions. *Cellulose* 24, 4355–4365. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1427-2>.
- Menezes, D.B.; Diz, F.M.; Romanholo Ferreira, L.F.; et al. (2021). Starch-based biocomposite membrane reinforced by orange bagasse

- cellulose nanofibers extracted from ionic liquid treatment. *Cellulose* 28, 4137–4149. doi.org/10.1007/s10570-021-03814-w.
- Merino, S. T.; Cherry, J. (2007) Progress and challenges in enzyme development for biomass utilization. *Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology*, 108: 95–120. doi: 10.1007/10_2007_066.
- Moraes, E.d.C.; Silva, D.D.V.; Dussán, K.J.; et al. (2020). Xylitol-Sweetener Production from Barley Straw: Optimization of Acid Hydrolysis Condition with the Energy Consumption Simulation. *Waste Biomass Valor* 11: 1837–1849. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0501-9>.
- Moreno, G., Sibaja, B., Jiménez, G., Vega, J., Camacho, M. (2019). “Producción y caracterización de nanocelulosa obtenida a partir de los desechos agroindustriales de cáscara de piña”. *Nanocelia: producción y usos de la celulosa nanofibrilada y microfibrilada*, Libro digital, 1a ed, 96-116. ISBN 978-950-766-140-2.
- Mtibe, A.; Liganiso, L. Z.; Mathew, A. P.; Oksman, K.; John, M. J.; Anandjiwala, R. D. (2015). A comparative study on properties of micro and nanopapers produced from cellulose and cellulose nanofibres. *Carbohydrate Polymers*, 118: 1–8. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.10.007.
- Nuangmek, W.; Aiduang, W.; Kumla, J.; Lumyong, S.; Suwannarach, N. (2021). Evaluation of a newly identified endophytic fungus, *Trichoderma phayaoense* for plant growth promotion and biological control of gummy stem blight and wilt of muskmelon. *Frontiers in microbiology*, 12, 410.
- Paricaguán, B.; Muñoz, J. (2019). Estudio de las propiedades mecánicas del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar. *Revista Ingeniería UC*, 26(2), 202-212. ISSN: 1316–6832.
- Parth, G.M.; Anirban, D.; Bharti, Saini. (2021). Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9: 6, 2021, 106606, doi.org/10.1016/j.jece.2021.106606.
- Pasin, T.M.; Almeida, P.Z.; Almeida, S.A.S.; Conceição, I.J.; Teixeira, M.; Polizeli, M.d.L. (2020). Bioconversion of Agro-industrial Residues to Second-Generation Bioethanol. In: Nanda, S., N. Vo, DV., Sarangi, P. (eds) *Biorefinery of Alternative Resources: Targeting Green Fuels and Platform Chemicals*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1804-1_2.

- Peil, S.; Beckers, S.J.; Fischer, J.; Wurm, F.R. (2020). Biodegradable, lignin-based encapsulation enables delivery of *Trichoderma reesei* with programmed enzymatic release against grapevine trunk diseases. *Materials Today Bio*, 7, 100061.
- Peng, N., Wang, Y., Ye, Q., Liang, L., An, Y., Li, Q., & Chang, C. (2016). Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity. *Carbohydrate polymers*, 137, 59-64.
- Petersson, L.; Mathew, A. P.; Oksman, K. (2009) Dispersion and properties of cellulose nanowhiskers and layered silicates in cellulose acetate butyrate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 112: 2001–2009. doi.org/10.1002/app.29661.
- Phitsuwan, P.; Sakka, K.; Ratanakhanokchai, K. (2013). Improvement of lignocellulosic biomass in planta: A review of feedstocks, biomass recalcitrance, and strategic manipulation of ideal plants designed for ethanol production and processability. *Biomass and Bioenergy*, 58: 390-405. doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.027.
- Pirich, C.L.; Picheth, G.F.; Fontes, A.M.; et al. (2020). Disruptive enzyme-based strategies to isolate nanocelluloses: a review. *Cellulose* 27, 5457–5475. doi.org/10.1007/s10570-020-03185-8
- Portela, R.; Leal, C.R.; Almeida, P.L.; Sobral, R.G. (2019). Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications. *Microbial biotechnology*, 12(4), 586–610. https://doi.org/10.1111/1751-7915.13392.
- Radakisnin, R.; Abdul Majid, M.S.; Jamir, M.R.M.; Jawaid, M.; Sultan, M.T.H.; Mat Tahir, M.F. (2020) Structural, Morphological and Thermal Properties of Cellulose Nanofibers from Napier fiber (*Pennisetum purpureum*). *Materials*, 13(18), 4125. doi:10.3390/ma13184125.
- Raveendran, S.; Parameswaran, B.; Ashok, P. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. *Bioresource Technology*, 199:76-82, ISSN 0960-8524. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030.
- Ravindran, R.; Hassan, S.S.; Williams, G.A.; Jaiswal, A.K. (2018). A Review on Bioconversion of Agro-Industrial Wastes to Industrially Important Enzymes. *Bioengineering* 2018, 5, 93. https://doi.org/10.3390/bioengineering5040093.

- Reddy, N.; Yang, Y. (2015). *Production of Cellulose Fibers Using Ionic Liquids. In: Innovative Biofibers from Renewable Resources*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-45136-6_19.
- Reiniati, I.; Hrymak, A. N.; Margaritis, A. (2017). Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. *Critical reviews in biotechnology*, 37(4), 510–524. <https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1189871>.
- Roman, M.; Winter, W.T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5: 1671–1677. doi: 10.1021/bm034519+.
- Samir, M.A.S.A.; Alloin, F.; Dufresne, A. (2006) High Performance Nanocomposite Polymer Electrolytes. *Composite Interfaces*, 13: 545-559.
- Saparrat, M.C.N.; Mocchiutti, P.; Liggieri, C.S.; Aulicino, M.B.; Caffini, N.O.; Balatti, P.A. And Martínez, M.J. (2008). Ligninolytic Enzyme Ability And Potential Biotechnology Applications Of The White-Rot Fungus *Grammothele Subargentea* Lpsc No. 436 Strain. *Process Biochemistry*, 43: 368-375, 2008.
- Saravanan, A.; Senthil Kumar, P.; Jeevanantham, S.; Karishma, S.; Dai-Viet, N. (2022). Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 344: Part B, 126203, ISSN 0960-8524. doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126203.
- Satyamurthy, P.; Vigneshwaran, N. (2013). *A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium* *Enzyme and Microbial Technology*, 52: 20–25. doi: 10.1016/j.enzmictec.2012.09.002.
- Schmitz, E.; Karlsson, E.N.; Adlercreutz, P. (2021). Ultrasound Assisted Alkaline Pre-treatment Efficiently Solubilises Hemicellulose from Oat Hulls. *Waste Biomass Valor* 12: 5371–5381. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01406-0>.
- Selorm, T.; Sukyai, P. (2020). Biodegradation and thermal stability of bacterial cellulose as biomaterial: The relevance in biomedical applications. *Polymer Degradation and Stability*, 179: 109232, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109232>.
- Seoud, O. A. E.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T. (2007). Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *Biomacromolecules*, 8: 2629-2647. doi:10.1021/bm070062i.

- Sharma, A.; Thakur, M.; Bhattacharya, M.; Mandal, T.; Goswami, S. (2019). *Commercial Application of Cellulose Nano-composites - A review, Biotechnology Reports*. 21, e00316, doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316.
- Shruthy, Ramesh.; Preetha, Radhakrishnan. (2019). Cellulose nanoparticles from agro-industrial waste for the development of active packaging. *Applied Surface Science*, 484: 1274-1281, ISSN 0169-4332. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.003.
- Shurong, W.; Gongxin, D.; Haiping, Y.; Zhongyang, L. (2017). *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, Progress in Energy and Combustion Science*, 62:33-86, ISSN 0360-1285. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004.
- Silva-Yumi, J.; Holguin, W.P.; Serrano, C.M. (2021). Agroindustrial Waste As Potential Source for Obtaining Nanocellulose. ESPOCH Congresses: *The Ecuadorian Journal of S.T.E.A.M.*, 1(2), 1033–1043. DOI 10.18502/espoch.v1i2.9529.
- Singhania, R.R.; Patel, A.K.; Tsai, M.L.; Chen, C.W.; Di, D.C. (2021). Genetic modification for enhancing bacterial cellulose production and its applications. *Bioengineered*, 12(1), 6793–6807. doi.org/10.1080/21655979.2021.1968989.
- Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. *Polymers* 2: 728-765, 2010.
- Solís, E.; Vega, J.B.; Rodríguez, E.; Meseguer, L.C. (2019). Estudio del efecto de la adición de nanocelulosa obtenida del desecho del rastrojo de piña en mezclas para materiales de construcción. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 20(1), 21-43.
- Soni, R.; Asoh, T-A.; Uyama, H. (2020). Cellulose nanofiber reinforced starch membrane with high mechanical strength and durability in water. *Carbohydrate Polymers*, 238: 116203, ISSN 0144-8617. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116203.
- Stanisławska, Alicja. (2016). Bacterial Nanocellulose as a Microbiological Derived Nanomaterial. *Advances in Materials Science*. 16. 10.1515/adms-2016-0022.
- Su, Y.; Yang, B.; Liu, J.; Sun, B.; Cao, C.; Zou, X.; Lutes, R.; He, Z. (2018). Prospects for Replacement of Some Plastics in Packaging with Lignocellulose Materials: A Brief Review. *BioResources*. 13. 10.15376/biores.13.2.Su.

- Suárez-Espinoza, K. (2022). Avances y desafíos en la promoción y gestión público institucional de los residuos agropecuarios en Costa Rica. *Revista De Política Económica y Desarrollo Sostenible*, 7(2), 1-19. <https://doi.org/10.15359/peds.7-2.3>.
- Suryadi, H.; Judono, J.J.; Putri, M.R.; Eclessia, A.D.; Ulhaq, J.M.; Agustina, D.N.; Sumiati, T. (2022). *Biodelignification of lignocellulose using ligninolytic enzymes from white-rot fungi*. *Heliyon*, 8(2), e08865. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08865>.
- Tan, C.; Peng, J.; Lin, W.; Xing, Y.; Xu, K.; Wu, J.; Chen, M. (2015). Role of surface modification and mechanical orientation on property enhancement of cellulose nanocrystals/polymer nanocomposites. *European Polymer Journal*, 62: 186–197. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.11.033.
- Tejal, V.P.; Dinesh, K.P.; Sayan, D.D.; Keya, G.; Tuhin, S.S.; Ki-Taek, L. (2022). Nanocellulose, a versatile platform: From the delivery of active molecules to tissue engineering applications. *Bioactive Materials*, Volume 9, 566-589, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.07.006>.
- Thalita, J.B.; Camila, F.; Graziela, S.B.; Cristiane, S.F. (2022) Cellulose nanostructures obtained using enzymatic cocktails with different compositions. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 207: 299-307, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.007>.
- Trache, D.; Tarchoun, A.F.; Derradji, M.; Hamidon, T.S.; Masruchin, N.; Brosse, N.; Hussin, M.H. (2020). Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Front Chem*, 8: 392. doi:10.3389/fchem.2020.00392. PMID: 32435633; PMCID: PMC7218176.
- Urbina, L.; Guaresti, O.; Requies, J.; Gabilondo, N.; Eceiza, A.; Corcuera, M.A.; Retegi, A. (2018). Design of reusable novel membranes based on bacterial cellulose and chitosan for the filtration of copper in wastewaters. *Carbohydrate Polymers*, 193: 362-372, ISSN 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.007>.
- Velusamy, V.; Palanisamy, S.; Chen, S. M.; Chen, T. W.; Selvam, S.; Ramaraj, S. K., Lou, B. S. (2017). Graphene dispersed cellulose microfibers composite for efficient immobilization of hemoglobin and selective biosensor for detection of hydrogen peroxide. *Sensors and actuators b: Chemical*, 252: 175-182.

- Wang B.; Sain M. (2007). Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology*, 67: 2521–2527. doi: 10.1016/j.compscitech.2006.12.015.
- Yamada, Y.; Yukphan, P.; Vu, H.; Muramatsu, Y.; Ochaikul, D.; Tanasupawat, S.; Nakagawa, Y. (2012). Description of *Komagataeibacter* gen. nov., with proposals of new combinations (Acetobacteraceae). *The Journal of general and applied microbiology*. 58. 397–404. 10.2323/jgam.58.397.
- Yi, J.; He T.; Jiang, Z.; Li, J.; Hu, C. (2013). AlCl₃ catalyzed conversion of hemicellulose in corn stover. *Chinese Journal of Catalysis*, 34: 2146–2152. doi: 10.1016/S1872-2067(12)60718-9.
- Yoo, C.G.; Pu, Y.; Ragauskas, A.J. (2017). Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 5: 5–11. doi: 10.1016/j.cogsc.2017.03.003.
- Yu, S.; Sun, J.; Shi, Y.; Wang, Q.; Wu, J.; Liu, J. (2021). Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. *Environmental Science and Ecotechnology*, 5: 100077, ISSN 2666-4984. <https://doi.org/10.1016/j.es.2020.100077>.
- Zhang, Q.; Hu, J.; Lee, D. J. (2017). Pretreatment of biomass using ionic liquids: Research updates. *Renewable Energy*, 111: 77–84. doi:10.1016/j.renene.2017.03.093.
- Zhang, W.; Zhang, Y.; Cao, J.; Jiang, W. (2021). Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 288–296.
- Zhang, X.; Li, Y.; Guo, M.; Jin, T.Z.; Arabi, S.A.; He, Q.; Liu, D. (2021). Antimicrobial and UV blocking properties of composite chitosan films with curcumin grafted cellulose nanofiber. *Food Hydrocolloids*, 112, 106337.
- Zhao, M.; Zeng, Z.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C. F. C.; Huang, C.; Wei, Z.; Li, N.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Z.; Xie, G. (2012). Effects of ratio of manganese peroxidase to lignin peroxidase on transfer of ligninolytic enzymes in different composting substrates. *Biochemical Engineering Journal*, 67: 132–139, 2012.
- Zhong, C. (2020). Industrial-Scale Production and Applications of Bacterial Cellulose. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 8, 605374. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.605374>.

- Zhou, Y.; Yuan, X.; Liang, X. F.; Fang, L.; Li, J.; Guo, X.; Bai, X.; He, S. (2013). Enhancement of growth and intestinal flora in grass carp: The effect of exogenous cellulase. *Aquaculture*, 416-417, 1-7. doi: 10.1186/s12864-015-1217-x.
- Zin, H. W.; Park, K.; Choi, T. J. (2014). Purification and characterization of a carboxymethyl cellulase from *Artemia salina*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 443:194- 199. doi: 10.1016/j.bbrc.2013.11.085.

Capítulo 6

Nanomateriales de celulosa obtenidos a partir de residuos agroindustriales y agroalimentarios de origen colombiano: un mundo de posibilidades

Robin Zuluaga¹

Jorge Velásquez-Cock²

Catalina Gómez-Hoyos²

Marlon Osorio²

Carlos Molina-Ramírez³

Carlos Correa-Hernández⁴

Angélica Serpa¹

Lina Vélez-Acosta¹

Ricardo Santana⁴

Luis Carcamo⁴

Samuel Sierra⁴

Daniel Marín⁵

Daniel Builes⁶

Cristina Castro²

Piedad Gañán⁶

<https://doi.org/10.61728/AE20246075>

¹ Facultad de Ingeniería Agroindustrial; Universidad Pontificia Bolivariana; Medellín, Colombia.

² Facultad de Ingeniería Textil; Universidad Pontificia Bolivariana; Medellín, Colombia.

³ Grupo Química y Bioprospección de Productos Naturales, Universidad del Magdalena; Santa Marta, Colombia.

⁴ Grupo de Investigación en Nuevos Materiales; Universidad Pontificia Bolivariana; Medellín, Colombia.

⁵ Andercol-Akzonobel; Medellín, Colombia.

⁶ Facultad de Ingeniería Química; Universidad Pontificia Bolivariana; Medellín, Colombia.

Resumen

La celulosa es una de las sustancias orgánicas más abundantes en la naturaleza y ha estado presente a lo largo de los siglos como componente de una infinidad de productos que van desde medicamentos hasta los más refinados papeles empleados por industrias que fabrican baterías o componentes electrónicos. Gracias a los avances en ciencia y tecnología, y con el especial impulso suministrado por la nanotecnología, en las últimas dos décadas se vienen llevando a cabo una amplia gama de estudios orientados hacia nuevas aplicaciones. Algunas de ellas abarcan campos tan disímiles como el ligado a la incorporación en matrices alimentarias, la elaboración de dispositivos biomédicos, la creación de soportes para el crecimiento de tejidos, el desarrollo de materiales que faciliten la remoción de contaminantes en aguas o suelos o la fabricación de nanocomposites. Esto supone que a medida que se incrementen los productos que incorporan nanomateriales de celulosa será preciso contar con suficientes suministros de materias primas de las cuales puedan ser obtenidos. En este sentido, los residuos agroindustriales y agroalimentarios ofrecen diferentes ventajas competitivas, como su bajo o casi nulo costo o su alto volumen, lo que supone que pueden ser considerados como fuentes alternativas para suplir este mercado en crecimiento. A su vez, su uso permite cerrar ciclos productivos al brindar nuevas vías de reciclaje para muchos de ellos, que debido a la cantidad excesiva en que son producidos anualmente y a las dificultades que existen en muchas zonas del mundo para su correcta disposición, vienen generando múltiples dificultades a nivel ambiental y social. Por lo anterior, en capítulo se comentan algunos aspectos sobre la obtención o aislamiento de nanomateriales de celulosa derivados de residuos agroindustriales y agroalimentarios generados por algunas industrias colombianas y se presentan algunos avances relacionados con su incorporación en diferentes sistemas, procurando que los beneficios de la celulosa efectivamente puedan verse reflejados en ellos, aprovechando así sus ventajas competitivas en clave de sostenibilidad.

Introducción

La celulosa es reconocida como el tipo de polímero natural con mayor disponibilidad en la tierra al ser viable de obtener a partir de las más diversas fuentes renovables. Como se aprecia en la Figura 1, es posible extraerla o aislarla de todo tipo de cuerpos vegetales, ya que es un componente estructural de sus paredes celulares. En este caso se suele denominar como celulosa vegetal (CV). También está presente en las paredes de las células de algunos animales marinos como los tunicados o incluso en las de algunos tipos de algas. Múltiples tipos de microorganismos la generan como producto de sus actividades extracelulares. Los más conocidos y empleados actualmente corresponden a bacterias, razón por la cual suele conocerse como celulosa bacteriana (CB).

Para los escenarios latinoamericanos los tipos de fuentes más comunes y empleados hasta ahora, tanto en las investigaciones de carácter tanto científico como técnico, corresponden a los tipos de celulosa vegetal (CV) y bacteriana (CB). Esta situación está motivada principalmente por la disponibilidad de recursos vegetales, en especial la oportunidad que representan los residuos agroindustriales y agroalimentarios. En el caso de la CB se han venido realizando estudios en diferentes lugares, como en el caso de Colombia, que han permitido aislar cepas nativas, situación beneficiosa pues a la par que se reducen los costos ligados a la adquisición de una cepa específica permiten el aprovechamiento de las variedades locales (Castro et al., 2011).

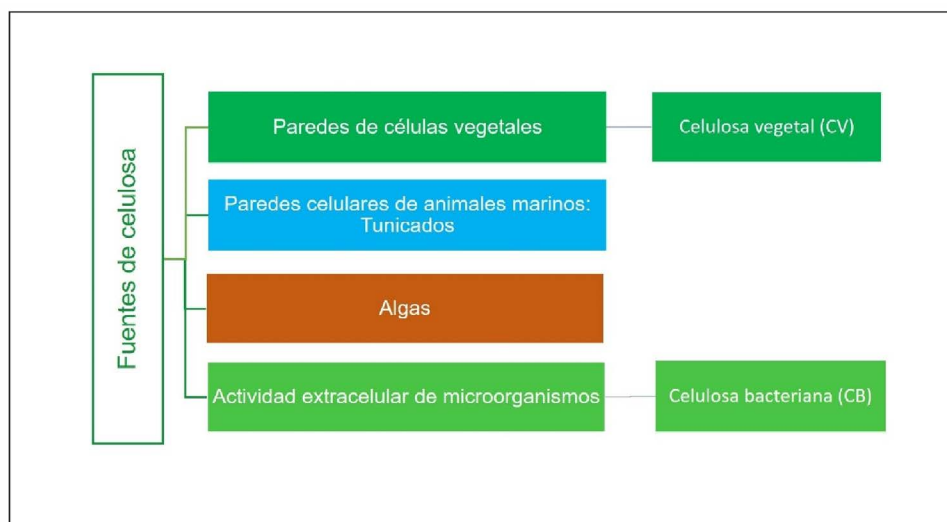


Figura 1. *Fuentes de celulosa*

Fuente: Elaboración propia.

Gracias a las ampliamente documentadas ventajas de la nanocelulosa y que incluyen además de su disponibilidad, sus propiedades mecánicas, térmicas y baja densidad, se suma las posibilidades de su incorporación en diferentes tipos de productos. Esto ha supuesto en los últimos años un significativo incremento de su consumo a nivel mundial, tal como indican las cifras de su mercado global en el año 2019 y que ascendió a USD 291,53 millones. Se espera que esta tendencia de consumo continúe creciendo en los próximos años, a tal punto que se espera que para el año 2027 se alcancen cifras del orden de USD 1 053,09 millones (Nanocellulose Market Size, 2021). Esto implica entonces la necesidad de contar tanto con empresas que se encuentren en capacidad de suministrar nanocelulosa a costos competitivos como con contar con suficientes fuentes de materias primas para su obtención y que a su vez no compitan con otros sectores como serían los ligados con la producción de alimentos y madera; o que representen potenciales daños ambientales derivados por aumentos en la deforestación, pues hasta ahora, son diferentes tipos de maderas las principales fuentes de las que se obtiene celulosa vegetal.

En este contexto, los residuos agroindustriales y los derivados de la producción de alimentos se vienen consolidando como esas fuentes alter-

nativas de las cuales sea posible obtener los nanomateriales de celulosa. Dentro de las ventajas que ofrecen se encuentra su ínfimo o nulo costo, pues en la mayoría de los casos son desechados generando a su vez problemas ambientales y sociales. Otra ventaja que suponen es el enorme volumen que tienen hoy en día. En el caso específico de los residuos agroalimentarios, por ejemplo, anualmente se pierde en el mundo el 40 % de los alimentos cultivados, bien sea porque no se consumieron, experimentaron daños durante su transporte, almacenamiento o venta minorista. Este volumen de desperdicios para el año 2020 fue del orden 2500 millones de toneladas (WWF, 2023). En el mundo se desperdician mil millones de toneladas de alimentos más de lo que se estimaba (WWF, 2023) y se espera que continúe incrementando en los próximos años.

Como se aprecia en la Figura 2, la viabilidad de emplear tanto los residuos agroindustriales como los agroalimentarios como fuentes de materias primas para obtener nanomateriales de celulosa se ha estudiado de forma continua y creciente en los últimos. Allí se resumen el comportamiento de 202 textos científicos identificados en la base de datos Scopus y disponibles para su consulta desde el año 1965 hasta junio del 2022 encontrados empleando esta ecuación de búsqueda: *cellulose and (isol* or product*) and nano* and (wast* or res*) and (agro*)*. Como se registra en la Figura 3, algo más del 70 % de los documentos han sido publicado entre el año 2018 y junio del 2022, denotando el grado de actualidad del tema. Un aspecto a resaltar de estas publicaciones tiene que ver con el que el 36n% de ellas corresponde a autores latinoamericanos, lo que sugiere tanto el creciente interés como el incremento del nivel tecnológico en temas de nanotecnología por parte de los investigadores de esta región.

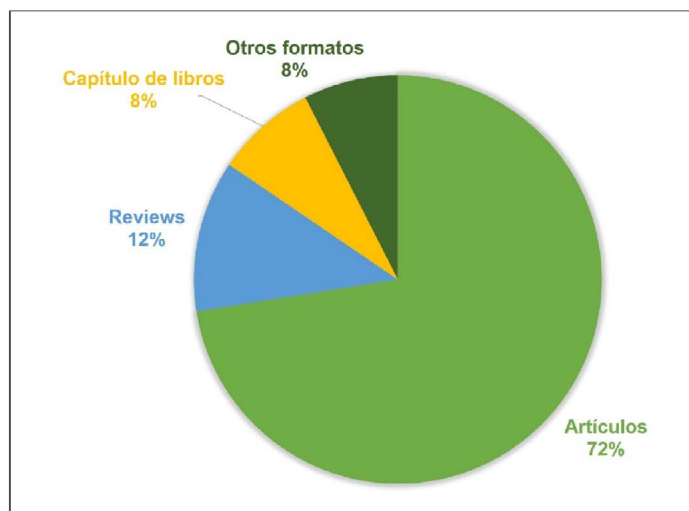


Figura 2. Tipos de documentos producidos entre 1965 – junio 2022 relacionados con nanocelulosa procedente de residuos agroindustriales que se encuentran en la base de datos Scopus

Fuente: Elaboración propia.

Este interés por el uso de nanocelulosa a partir de residuos agroindustriales también se aprecia en el comportamiento de las patentes concedidas entre el año 1962 y junio de 2022 y que se pueden ubicar en la base de datos Scopus empleando la misma ecuación de búsqueda indicada anteriormente y que ascienden a 18 187. Como se puede observar en la distribución que se presenta en la Figura 4, más del 30 % de ellas se corresponden al periodo entre el año 2018 y junio del 2022, mostrando de nuevo la vigencia del tema. Por otro lado, más del 70 % de ellas han sido otorgadas por United States Patent & Trademark Office de los Estados Unidos, lo que supone el reto de continuar incentivando el trabajo por el registro de solicitudes de patentes por parte de los investigadores hispanoamericanos.

Lo expuesto antes supone entonces, que efectivamente el aprovechamiento de los residuos agroindustriales y agroalimentarios se consolidan como un tema de interés tanto a nivel científico como tecnológico en hispanoamericana y que en la medida en que se generen más productos y será posible incrementar el trabajo a nivel de escalado y prototipado con miras a alcanzar la producción industrial con la respectiva comercialización, para que a su vez, puedan impactar en clave de sostenibilidad a nivel ambiental, económico y social múltiples comunidades.

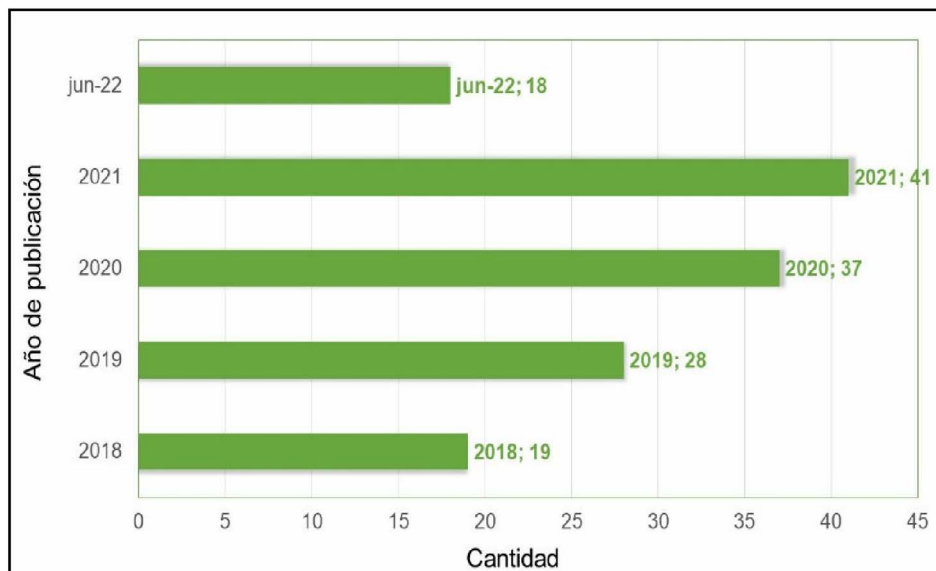


Figura 3. Relación de documentos producidos entre 2018 y junio 2022 relacionados con nanocelulosa procedente de residuos agroindustriales que se encuentran en la base de datos Scopus
Fuente: Elaboración propia.

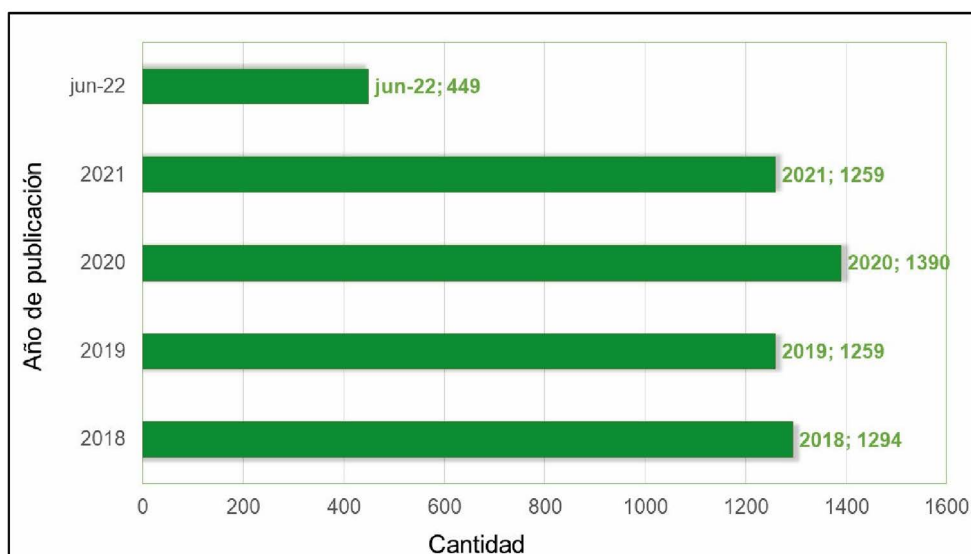


Figura 4. Relación de patentes concedidas entre 2018 y junio 2022 relacionados con nanocelulosa procedente de residuos agroindustriales que se encuentran en la base de datos Scopus
Fuente: Elaboración propia.

En este capítulo se comentan algunas de las alternativas para obtener nanomateriales de celulosa desde residuos agroindustriales y agroalimentarios generados por empresas colombianas y se comentan tanto algunos desarrollos en productos como los retos que supone su producción para los entornos latinoamericanos. Pero previamente es necesario considerar que en función no solo del tipo de fuente empleada para la obtención de la celulosa, sino de acuerdo con los procesos seleccionados es posible contar con una gama de nanomateriales de celulosa. En este sentido, desde los primeros trabajos de los años sesenta, se han venido empleando una diversidad de términos, sin embargo, se ha tornado cada vez más necesario crear una armonización entre ellos que permita beneficiar los procesos de comunicación entre sectores diversos, y que a su vez contribuyan de forma más eficiente tanto con los intercambios científicos como los comerciales. Así que, en este sentido, también en este texto se incluye un apartado sobre este particular.

Nanomateriales de nanocelulosa

Como se indicaba previamente en el apartado de introducción, dentro de los retos que se han venido abordado en torno al tema de la nanocelulosa, se encuentra la diversidad de conceptos que se han creado y empleado a lo largo de décadas, y que pueden generar dificultades al momento tanto de rastrear la información como de generar consensos entre las comunidades técnicas, científicas y los equipos de I+D+i de las entidades encargadas de generar, producir o comercializar nuevos productos. En este sentido, dentro de las iniciativas que han permitido una clara consolidación de términos se encuentra la norma ISO/TS 20477:2017 Nanotechnologies — Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial (ISO, 2017) en la que es posible encontrar consolidado de una forma eficiente muchas de las variantes más comunes de nombres ligados a la celulosa en escala nanométrica o nanocelulosa que se han empleado hasta ahora. En la Figura 5 se presenta un resumen de sus principales aspectos de acuerdo con los cuales, los nanomateriales de celulosa se pueden agrupar en dos categorías principales que incluyen los denominados nanomateriales y los materiales nanoestructurados. Los nanomateriales de celulosa corresponden a aque-

llas presentaciones en las cuales al menos una de las dimensiones externas de las muestras que contienen celulosa y se encuentran en la nanoescala, esto es entre 1 y 100 nm (ISO, 2015). En el caso de los materiales nanoestructurados corresponden a cualquier material que tiene una nanoestructura interna o una superficie nanoestructurada (ISO, 2015).

Además, tal como se aprecia en la Figura 5, la diversidad de términos empleados hasta ahora tanto en la literatura científica como tecnológica para los nanoobjetos de celulosa se puede agrupar en dos categorías principales que corresponden a nanofibrillas (CNF) y nanocristales (CNC).

Como se indicaba antes, el tipo de fuente empleada para la obtención de los nanoobjetos de celulosa como los procesos empleados tienen una influencia significativa en la estructura y por ende en las propiedades que exhiben y que pueden aportar a los productos en los cuales puedan ser incluidos. Cuando se emplean residuos agroindustriales, el principal tipo de celulosa que se desea aislar corresponde a CV. Para tal fin es posible emplear una amplia gama de cuerpos vegetales que pueden incluir desechos de tallos, hojas, raíces, cáscaras o frutos deteriorados en campo debido a condiciones ambientales o problemas en la producción agrícola.

En el caso de emplear residuos agroalimentarios estos suelen ser más utilizados como sustratos para los microorganismos, que gracias a su actividad extracelular producen los nanoobjetos de CB.

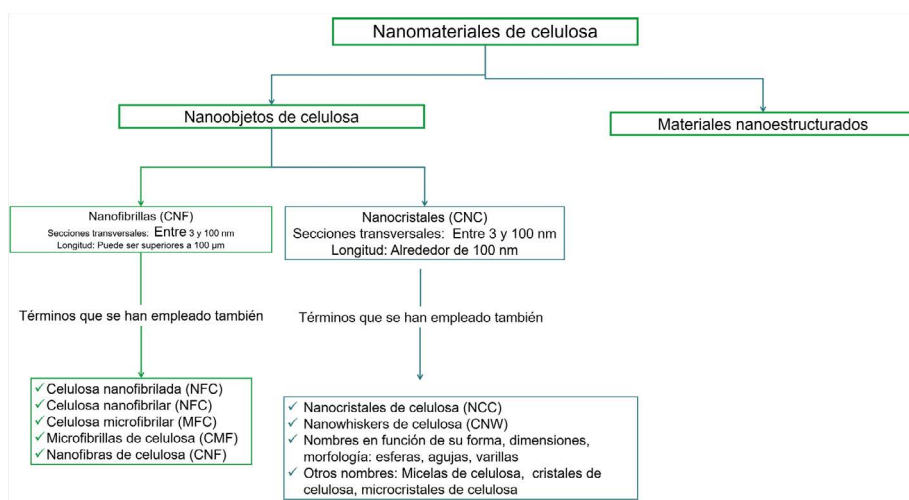


Figura 5. Nanomateriales de celulosa basado en la norma ISO/TS 20477:2017

Fuente: Elaboración propia.

Aislamiento de nanoobjetos de celulosa vegetal a partir de residuos agroindustriales

Cuando se emplean residuos agroindustriales para obtener los nanomateriales de celulosa tipo vegetal es posible emplear una amplia gama de estrategias que a su vez se pueden enmarcar en los conocidos como procesos tipo *top-down*, pues se parten de cuerpos vegetales de múltiples tamaños en la macroescala y mediante la combinación de operaciones diversas tanto químico como mecánico o físico se logra alcanzar el rango nanométrico.

Las estrategias implementadas en este tipo de procesos *top-down* se pueden ajustar en función del tipo de planta de la que se parte y la respectiva porción del cuerpo vegetal. Esto a su vez se traduce en definir o tener presente el tipo de composición química en cuanto a cantidad de celulosa inicial y los componentes no celulósicos en las muestras de partida. Además, dichos procesos también se pueden amoldar o variar en función del tipo de nanomaterial de celulosa que se desea obtener, toda vez que pueden cambiar tanto en su estructura química como además de su forma y tamaño.

En estos procesos *top-down*, tal como se esquematiza en la Figura 6 es posible combinar tanto acciones químicas como enzimática, térmicas o mecánicas. En muchas ocasiones se realizan de forma sucesiva o repitiendo algunas etapas, y con todas ellas se buscan esencialmente dos objetivos que son: la reducción de los componentes no celulósicos y la respectiva disminución en el tamaño de las muestras de celulosa que permitan alcanzar el rango nanométrico. Durante estas operaciones es importante considerar tanto las variaciones que se pueden presentar en la relación de aspecto de los nanoobjetos obtenidos en cada una de las fases, así como las potenciales variaciones que experimenta la cristalinidad.

En la Figura 7 se incluyen, a modo de ejemplo, imágenes realizadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de nanofibrillas de celulosa obtenidas de dos tipos de residuos agroindustriales diferentes y que corresponde a las obtenidas de capacho de maíz (Figura 7a) y raquis de banano (Figura 7b). En ambos casos se emplearon sucesivas etapas de tratamientos químicos empleando KOH al 5 % finalizando con acciones mecánicas empleando equipos tipo molino ultra fino.

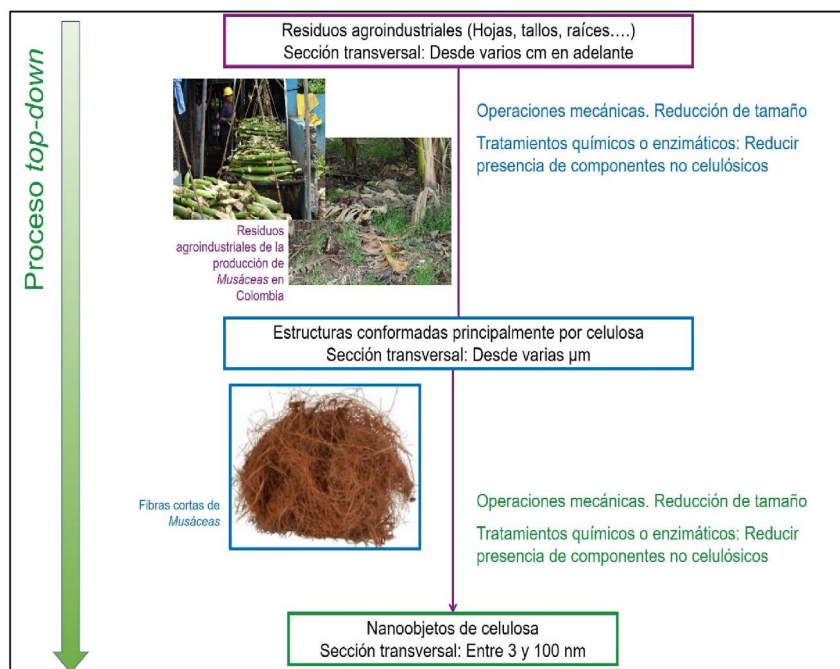


Figura 6. Aislamiento de nanoobjetos de celulosa desde residuos agroindustriales
Fuente: Elaboración propia.

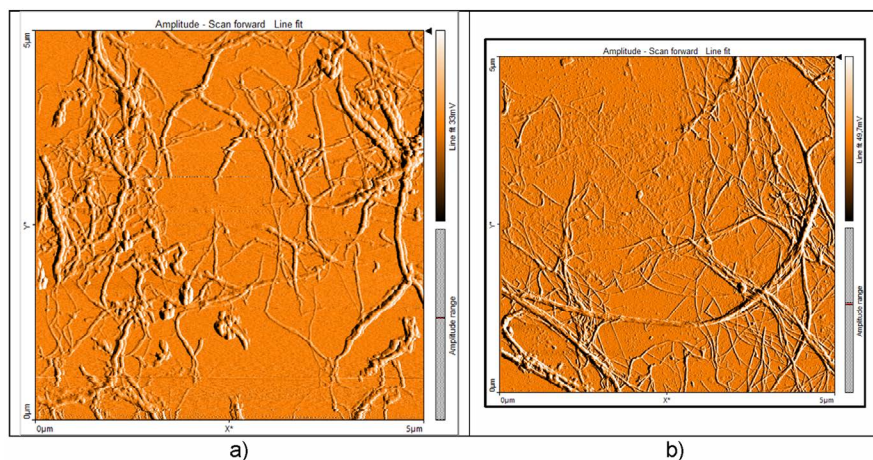


Figura 7. Imágenes de AFM (señal amplitud) de nanofibrillas aisladas de diferentes tipos de residuos
procedentes de a) capacho de maíz; b) raquis de banano
Fuente: Elaboración propia.

Producción de nanomateriales de celulosa empleando residuos agroalimentarios

En el caso de los residuos agroalimentarios, tal como se indicó antes, pueden ser empleados como sustratos durante la producción de nanomateriales de celulosa tipo bacteriano y que se derivan de la actividad extracelular de múltiples tipos de microorganismos. Tal como se aprecia en el esquema de la Figura 8, estos pueden ser considerados desde una perspectiva tipo bottom-up. De acuerdo con ello, los microorganismos toman los nutrientes del sustrato y gracias a sus procesos metabólicos generan las nanofibrillas de celulosa, conocidas también como nanocintas, que son extruidas hacia el medio líquido. Una vez fuera de la célula y bajo condiciones de cultivo estáticas, se ensamblan formando una membrana con un espesor de varios milímetros y que se ubica en la superficie del medio de cultivo, en la zona de la interfase líquido/aire. Estas membranas se pueden remover o cosechar entre 8 y 20 días tras el inicio de la fermentación.

Las membranas cosechadas se suelen someter a diferentes procesos de limpieza que buscan remover la presencia de los microorganismos y los residuos del cultivo. Dependiendo de la aplicación se puede emplear como tal o implementar, como se aprecia en la Figura 8, o pueden ser sometidas a operaciones mecánicas que permiten romperla y liberar las nanocintas, y disponer de estos nuevos nanoobjetos.

Cuando se emplean modos de fermentación agitados, las membranas no se alcanzan a consolidar y las nanocintas de celulosa se encuentran dispersas en el medio de cultivo. Esto implica también especial atención a los procesos de purificación requeridos tanto para remover el medio de cultivo como la presencia de los microorganismos.

Existe una amplia gama de microorganismos que producen nanocelulosa, entre ellas se encuentran las bacterias del tipo gram negativas del género *Komagataeibacter* como la *K. medellinensis*, cepa nativa aislada en Colombia y que trabajan bajo condiciones aerobias y con capacidad de soportar pH en niveles entre 3 y 7, lo que permite emplear residuos agroalimentarios, incluidos aquellos que no se encuentran en condiciones aptas para el consumo humano (Molina-Ramírez et al., 2017).

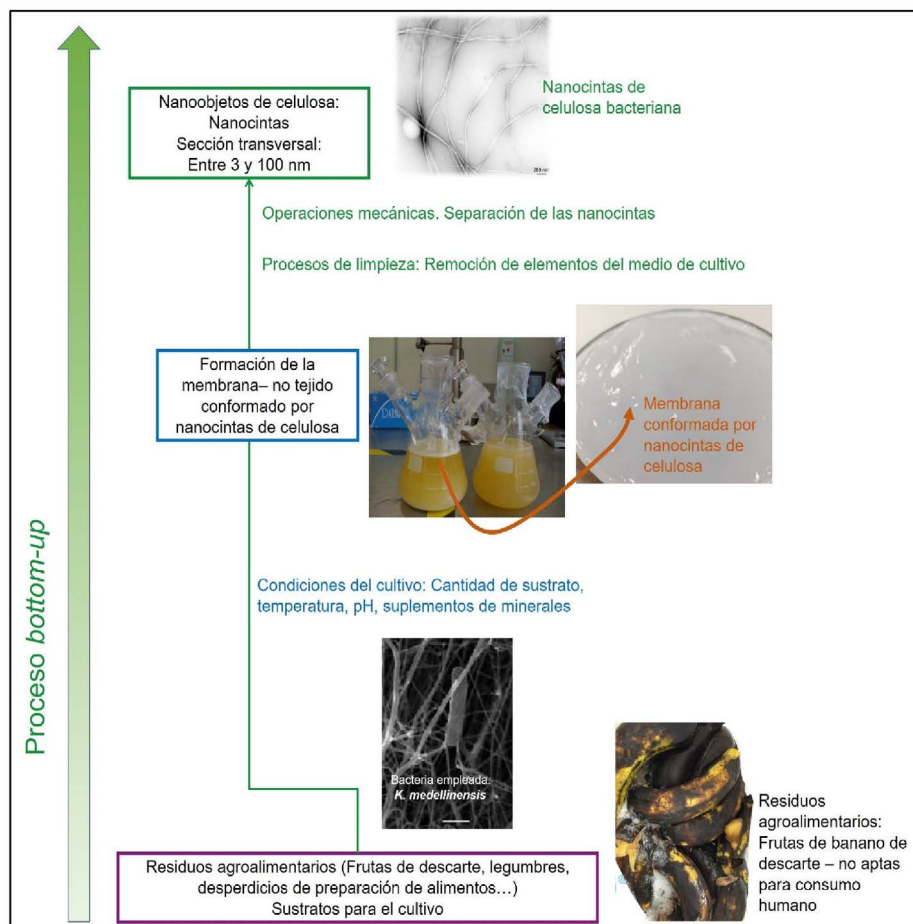


Figura 8. Producción de nanoobjetos de celulosa bacteriana empleando residuos agroindustriales bajo modo de fermentación estáticos

Fuente: Elaboración propia.

Los residuos agroalimentarios como sustratos para la producción de nanocelulosa bacteriana suministran diversas fuentes de carbono como son la glucosa, la sacarosa y la fructosa (Molina-Ramírez et al., 2017); y en algunas ocasiones también aportan nitrógeno y algunas sales requeridas por los microorganismos. Estos nutrientes condicionan a su vez la formación de las membranas, así como la estructura cristalina y el grado de polimerización que alcanzar la celulosa.

Dentro de los principales retos que se tienen actualmente sobre la producción de nanoobjetos de CB se encuentra el escalado, por ello es necesario considerar cuales son las principales variables durante la fermentación, de tal forma que sea posible no solo cumplir con los aspectos viabilidad técnica sino también económica y ambiental. En este sentido, en la Figura 9 se presentan los que deben ser analizadas y evaluados cada vez que se considere un nuevo tipo de materia prima como potencial sustrato para el cultivo.

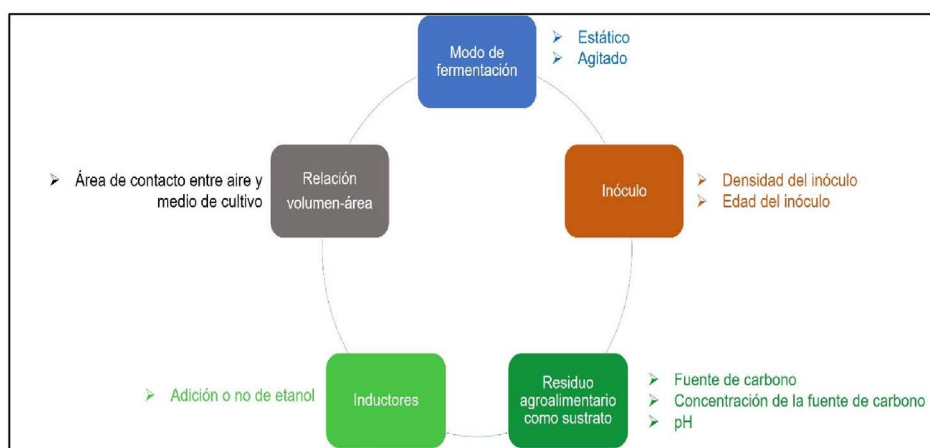


Figura 9. Aspectos que se deben considerar durante la producción de nanoobjetos de celulosa bacteriana a partir de residuos agroalimentarios

Fuente: Elaboración propia.

Para establecer cuál es el modo de fermentación más apropiado, esto es decidir entre emplear el estático o el agitado, se ha documentado por parte de autores como (Krystynowicz et al., 2002) que las bacterias pueden experimentar mutaciones debido a la condición agitada, mientras que para la condición estática, es preciso considerar la importancia que tendrá la interface líquido/aire, pues la formación de la membrana tendrá lugar en la superficie del medio de cultivo, pues es allí en donde los microorganismos tienen mayor acceso al oxígeno (Augimeri et al., 2015). De acuerdo con esto, la instalación para la condición estática puede estar condicionada por el tamaño de los recipientes en los que tendrá lugar la fermentación, mientras que en el agitado será preciso estar atento a los momentos en que sea necesario cambiar el tipo de microorganismos empleados.

Respecto a otros aspectos indicados en la Figura 9, como son la densidad celular, la edad del inóculo y la concentración de la fuente de carbono, estos deben ser considerados debido a los efectos significativos que tienen sobre el rendimiento del cultivo. En el caso del uso o no de los inductores, estas sustancias pueden promover la oxidación parcial de los azúcares y alcoholes, contribuyendo a la producción de ATP (molécula energética) y permitiendo que el consumo de las fuentes de carbono disponibles en el medio sea orientado hacia la producción de las nanocintas de celulosa y no hacia otras actividades metabólicas. En este sentido, una de las sustancias más empleadas para este fin corresponde al etanol y algunos estudios (Rani y Appaiah, 2011) reportan que, tras su adición, en el cultivo se presentaron rendimientos en la producción de la CB de cerca de un 400 % comparados con los cultivos en los cuales no fue adicionado.

Otro aspecto clave con miras al escalado (ver Figura 9) tiene que ver con la relación volumen-área, debido a que, en las etapas iniciales de la producción de las nanocintas, el oxígeno es el reactivo límite, máxime cuando solo se encuentra en el medio de cultivo hasta 0,1 mm de la superficie. Así que, en los modos de fermentación estáticos, los más viables de implementar en debido a sus menores costos y versatilidad, a medida que se forma la membrana se reduce la presencia del oxígeno en el medio y se ralentiza la producción (Hornung et al., 2006; Verschuren et al., 2000). Este parámetro es importante evaluarlo tanto desde el punto de vista de producción y rendimiento del cultivo como desde las consideraciones de espacio físico y costos de producción y mantenimiento de la instalación.

Aplicaciones de los nanomateriales de celulosa

Gracias entonces a la cada vez mayor disponibilidad de contar con nanoobjetos o nanomateriales de celulosa que son viables de obtener desde una amplia oferta de residuos agroindustriales y agroalimentarios, además de las variadas estrategias de uso, ha crecido en los últimos años los estudios relacionados con la elaboración de prototipos de productos en los cuales son posibles de incorporar, donde se busca aprovechar sus diversas ventajas como su densidad, su desempeño mecánico, óptico, térmico y reológico. Sumado a lo anterior, este mayor uso de los nanomateriales de

celulosa también es importante para incrementar la presencia de carbono biobasado y con ello anclarse en las diferentes estrategias que a nivel mundial se vienen liderando en torno al desarrollo de materiales que sean más amigables con el ambiente (Zuluaga et al., 2019).

De la amplia gama en la cual los nanomateriales de celulosa se pueden emplear, Figura 10 se presentan algunos de los principales campos de aplicación en los cuales se vienen realizando promisorios avances en su incorporación.

A continuación, se mencionan algunas de las aproximaciones realizadas empleando nanomateriales de celulosa obtenidos a partir de residuos agroindustriales y agroalimentarios generados por diferentes sectores productores colombianos.

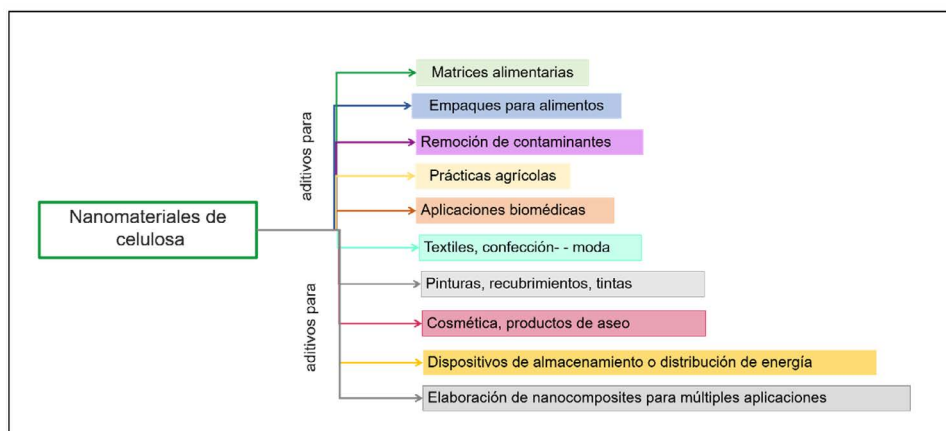


Figura 10. *Aplicaciones de nanomateriales de celulosa*

Fuente: Elaboración propia.

Incorporación en matrices alimentarias

Los nanomateriales de celulosa exhiben una serie de ventajas que permiten su incorporación como estabilizante o ingrediente funcional en un amplio rango de matrices alimentarias. Algunos ejemplos en este sentido se encuentran en la Figura 11, mientras que en las Figuras 12 a 14 se presentan algunos desarrollos llevados a cabo por los grupos Grain y Ginuma

de la UPB-Medellín/Colombia a través de los cuales es posible probar su eficiente incorporación en una variada gama de productos.

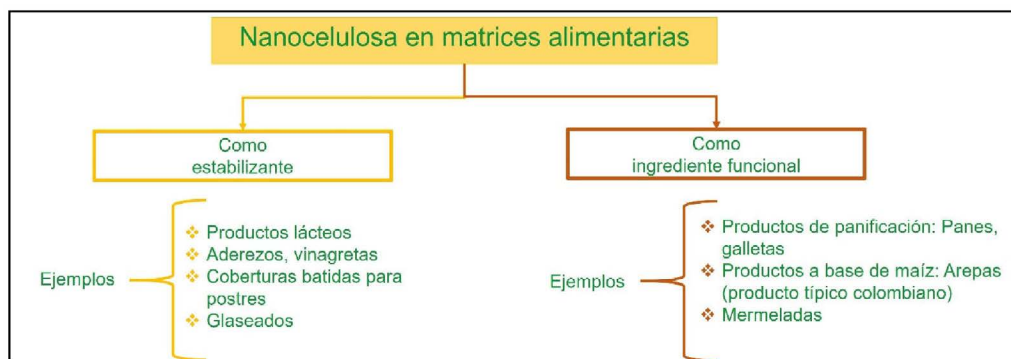


Figura 11. *Inclusión de nanocelulosa en matrices alimentarias*

Fuente: Elaboración propia.

A lo anterior es posible agregar que la presencia de la nanocelulosa contribuye a reducir la cantidad de grasa presente (Gómez H. et al., 2016); o que suministra posibilidades adicionales como en el caso del desarrollo de productos lácteos que como un helado bajo en grasa (Ver Figura 12a-b) gracias a la adición de nanofibrillas de celulosa aisladas de vástagos de banana es posible incrementar el tiempo que tarda, a temperatura ambiente, en fundirse. En la Figura 12a-b se observa que, a similares periodos de evaluación, las muestras con las nanofibrillas (Figura 12b) tienen mayor consistencia que aquellas en las que no fue adicionado (Figura 12a). La mejora en este aspecto es una parte importante dentro del control de calidad de este tipo de alimentos.

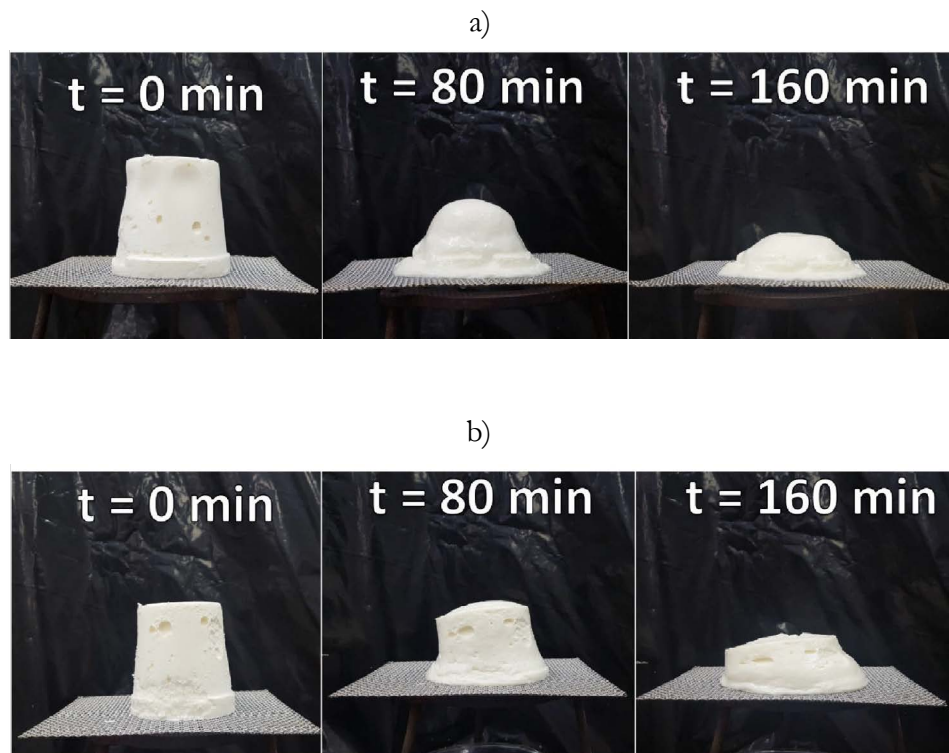


Figura 12. Evaluación del efecto de las nanofibrillas de celulosa aisladas de vástago de celulosa sobre la fusión de un helado bajo en grasa. Temperatura ambiente: 23 °C. a) Muestra sin nanofibrillas de celulosa; b) Muestra con nanofibrillas de celulosa al 0.3 %

Fuente: Elaboración propia.

Como estabilizantes, los nanomateriales de celulosa han demostrado su eficiencia en la preparación de emulsiones a base de aceites y grasas diversas. Gracias a ello es viable su incorporación en la elaboración de coberturas batidas, coberturas para pastelería, pudines y salsas (Gómez H. et al., 2016). Adicionalmente, mediante la utilización de estos sistemas es posible también dispersar componentes complejos lo que facilita su incorporación en las matrices alimentarias a la par que suministran mayor estabilidad química e inclusión generan la posibilidad de contar también con la liberación controlada de algunas sustancias. En este sentido, en las Figuras 13 y 14 se aprecian ejemplos de dos sistemas diferentes que corresponden a suspensiones de cúrcuma (ver Figura 13) y *pickering* empleando aceite de girasol/

agua (O/W) de licopeno (ver Figura 14), ambas se han podido realizar exitosamente gracias a la presencia de las nanofibras de celulosa.

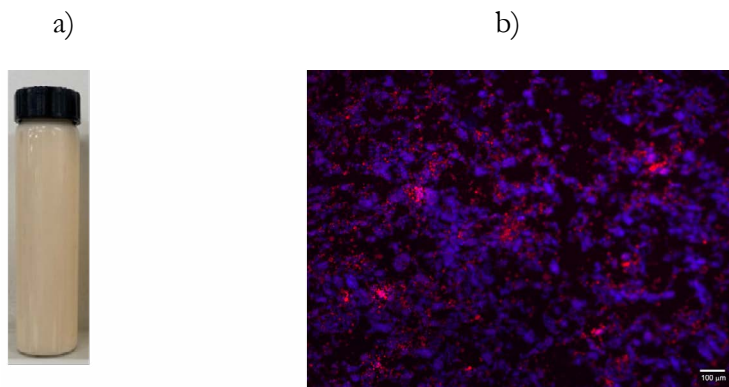


Figura 13. a) Emulsión pickering O/W con fase oleosa de aceite de girasol con licopeno de guayaba y nanofibras de celulosa procedentes de residuos de banano al 0.5 %; b) Imagen realizada por microscopía por fluorescencia: nanofibras en color morado y aceite en color rojo

Fuente: Elaboración propia.

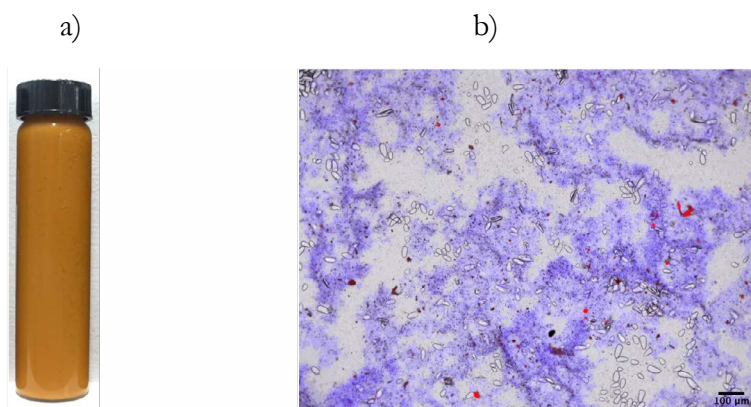


Figura 14. a) Suspensión de *Curcuma Longa* L. con nanofibras de celulosa procedentes de residuos de banano al 0,9 %; b) Imagen realizada por microscopía por fluorescencia: nanofibras en color morado y curcumina en color rojo

Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a su uso ingrediente funcional, permiten incrementar la presencia de fibra dietaria, la cual a su vez se ha documentado trae significativos

beneficios para la salud humana entre los que se encuentran la reducción en los riesgos de enfermedades crónicas como la obesidad, diabetes, diverticulitis o padecimientos cardíacos (Gómez H. et al., 2016). De allí los beneficios de considerar incluir la nanocelulosa en productos de panificación u otros alimentos de consumo masivo. Así mismo, gracias a su resistencia térmica, y tal como se aprecia en la Figura 15, es posible emplearla para proteger nutrientes que tienen baja estabilidad térmica y que como el ácido fólico y la riboflavina se podrían descomponerse durante los procesos de elaboración de algunos alimentos (Figura 15a-b), como podría ocurrir en el caso de un asado simple como el que requiere, por ejemplo, un tipo producto alimenticio típicamente colombiano a base de masa de maíz como es una arepa.

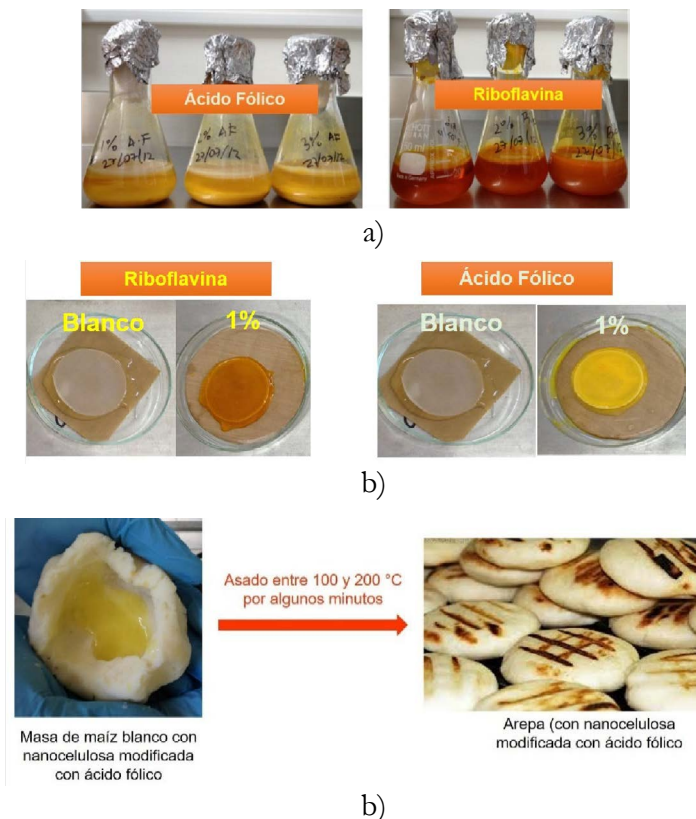


Figura 15. Aplicaciones de la nanocelulosa bacteriana como ingrediente funcional. a) inclusión de algunos nutrientes en las membranas de celulosa bacteriana; b) membranas de celulosa bacterianas con y sin nutrientes; c) elaboración de arepas (producto típico colombiano) con nutrientes

Fuente: Elaboración propia.

En este desarrollo se aprecia que la nanocelulosa permite convertir un alimento de bajas prestaciones nutricionales en uno fortificado, pues contiene o encapsula estos componentes que tienen ventajas fisiológicas (Gómez H. et al., 2016) y que tal como se evidencia en la Figura 15c es posible incorporarla de forma adecuada sin que experimenten mayores cambios debido al calentamiento que es necesario de realizar. En este caso, la vía más simple para estos procesos es usar las membranas de celulosa bacteriana a las que se ponen en contacto con la sustancia a proteger (Figura 15a), una vez se ha comprobado la inclusión del componente (Figura 15b),

se procede con la elaboración de la masa del producto, en este caso a base de maíz blanco y luego a darle la forma del alimento respectivo y posteriormente pasar al proceso térmico que concluye el proceso de formación del producto (Figura 15c).

Empaques para alimentos

Uno de los campos más activos en el desarrollo de aplicaciones que involucren el uso de nanoobjetos tiene que ver con el desarrollo de empaques, en especial para alimentos. En este sentido, la inclusión de nanomateriales de celulosa es de interés en la medida en que pueda brindar algunas de los atributos que se resumen en la Figura 16.

Para el desarrollo de empaques que incluye nanocelulosa y tal como se aprecia en la Figura 17 es posible tener presente dos tipos de aproximaciones, la inclusión de los nanomateriales en matrices biodegradables que incluyen tanto a partir de polímeros sintéticos como el PLA como derivados de almidón (Montoya et al., 2014, 2019) o la inclusión de algunos polímeros en el medio de cultivo de CB que permitan que el material que se puede emplear potencialmente como empaque se pueda formar a la par que se sintetizan las nanocintas de tal forma que la membrana que finalmente se cosecha contenga los componentes básicos del sistema. Este método es viable de emplear con polímeros a base de almidón o polivinilalcohol (PVA). Tal como se aprecia en la Figura 18 una de las principales ventajas que tiene este último método se relaciona con la distribución homogénea de los componentes, sin embargo, pese a lo promisorio de esta alternativa, es preciso continuar investigando su efectividad no solo para la conformación del empaque además de su comportamiento en uso.

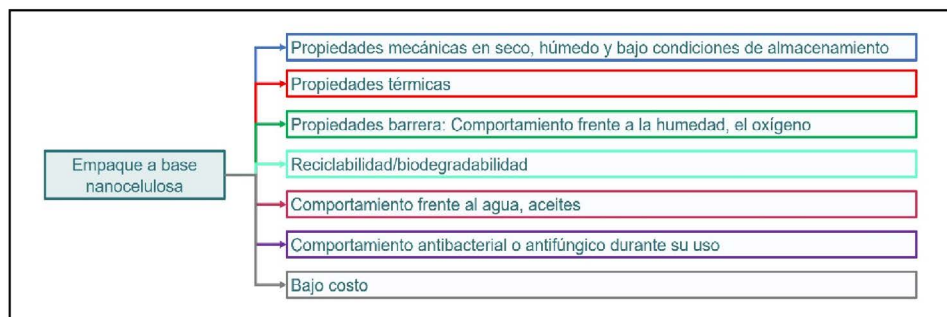


Figura 16. *Atributos que debe cumplir un empaque biodegradable para alimentos*

Fuente: Elaboración propia.

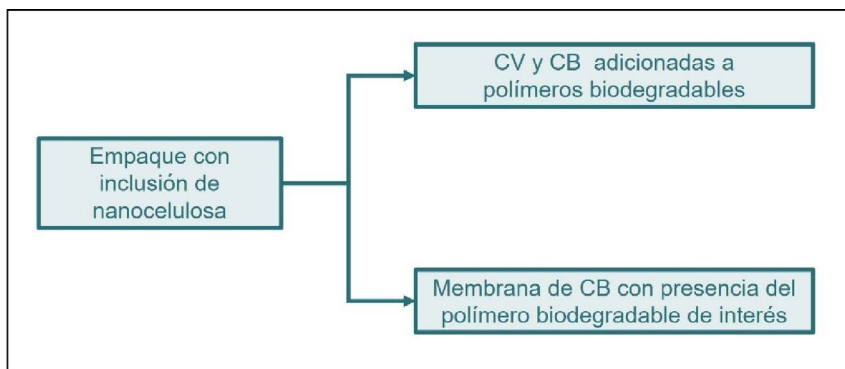


Figura 17. *Tipos de empaques para alimentos a base de nanocelulosa*

Fuente: Elaboración propia.

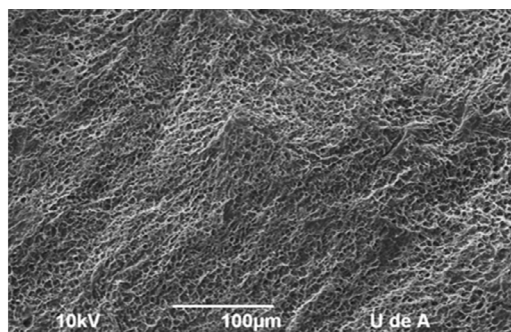


Figura 18. *Imagen de microscopía electrónica de barrido de membrana de CB y PVA que fue incluido en el medio de cultivo*

Fuente: Elaboración propia.

Remoción de contaminantes

Respecto al tema de la remoción de contaminantes que como el mercurio y otros metales pesados se encuentran presentes tanto en el suelo como en algunos cuerpos de agua, los nanomateriales de celulosa han venido demostrando su eficacia. En especial cuando las muestras de celulosa han sido sometidas a tratamientos previos que permiten introducir grupos funcionales que facilitan la absorción de los iones de los metales y contaminantes que se desean remover (Suárez-Avendaño et al., 2022). Este campo surge como un escenario promisorio para diferentes alternativas que incluyen no solo la remoción en sí misma de estas sustancias nocivas, sino que adicionalmente abren la posibilidad de evaluar la factibilidad de recuperar algunos de ellos, en especial cierto tipo de metales, que a su vez puedan ser empleados en otras aplicaciones industriales. Este tipo de estrategias permitiría implementar conceptos de ingeniería verde como la relacionada con el cierre de los ciclos de materia y energía del proceso y diseñar procesos o sistemas considerando la reutilización de los componentes una vez concluya el uso del producto.

Prácticas agrícolas

Dentro de las múltiples oportunidades que tiene el uso de materiales a base de celulosa en las labores agrícolas, la Figura 19 resume dos posibilidades de bajo costo que han sido estudiadas para dos tipos de necesidades diferentes y que corresponden a la evaluación de soportes a base de celulosa para el crecimiento de semillas y la protección de plantas durante su crecimiento mediante la utilización de coberturas o mantos. En estos casos se han empleado membranas de CB debido a la facilidad de producirlas y emplearlas.

La última estrategia, la ligada con el uso de coberturas para el suelo, ha sido analizada para la protección de cultivos que se pueden ubicar en espacios urbanos. Los resultados obtenidos son promisorios, pues permitieron el crecimiento apropiado de las plantas, máxime cuando se encontraban expuestas a múltiples factores como son la polución ambiental, las variaciones en las condiciones de riego o el impacto de las aves (Cárcamo et al., 2021).

Los ejemplos registrados en la Figura 19 muestran que el uso de nanomateriales de celulosa permite un adecuado crecimiento de las plantas. Por otro lado, gracias a que tanto la CB como la CV pueden ser manipuladas de tal forma que sea posible contar con diferentes configuraciones que van desde geles hasta películas de cierta longitud, y que sumado a su paulatina degradación conforme tiene lugar el desarrollo de la planta, es posible considerar su uso tanto para cultivos de pequeña como de mediana escala, ofreciendo así una alternativa a algunas de los productos que se encuentran en el mercado mundial y que tienen bien sea costos mayores o presentan dificultades para su disposición final.

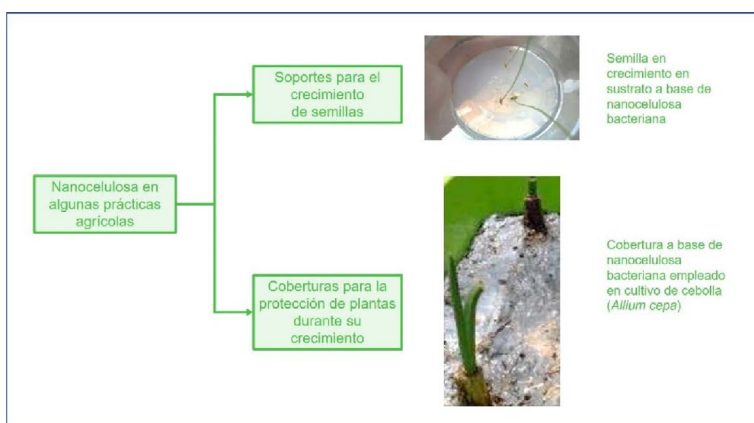


Figura 19. Ejemplos de aplicaciones en prácticas agrícolas de nanocelulosa bacteriana

Fuente: Elaboración propia.

Aplicaciones biomédicas

Uno de los aspectos claves que deben cumplir los materiales que se emplean en aplicaciones biomédicas tiene que ver con la biocompatibilidad, que a su vez involucra aspectos morfológicos, de propiedades química, mecánicas y térmicas. Según la aplicación a desarrollar, debe permitir el anclaje de las células, promoviendo su proliferación. En este sentido, diferentes tipos de materiales a base de nanocelulosa han sido probados con éxito en estudios tanto *in vitro* como *in vivo* (Osorio et al., 2020), lo que sugiere que es posible emplearlos para una variada gama de productos, que se pueden agrupar en tres categorías tal como se aprecia en la Figura 20.

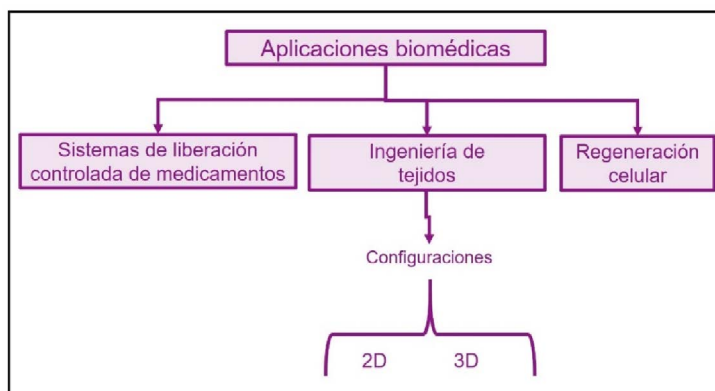


Figura 20. *Aplicaciones biomédicas de los nanomateriales de celulosa*

Fuente: Elaboración propia.

En el caso de las aplicaciones relacionadas con la liberación controlada de medicamentos, se han venido realizando avances en el desarrollo de sistemas tipo hidrogeles que con presencia de variadas sustancias como lidocaína o ibuprofeno (Osorio et al., 2020). Esto se debe a que la celulosa puede absorber una amplia gama de compuestos tanto naturales como sintéticos de naturaleza polar como no polar que pueden ser liberados gracias a variación en el pH que motiva la relajación y el hinchamiento de las nanofibras. Esto es particularmente útil cuando la celulosa realiza su trayecto a través del sistema digestivo, tal como se esquematiza en la Figura 21 en donde se registra la inclusión de compuestos en la celulosa y su posterior liberación controlada en el colon debido a las modificaciones en el pH.

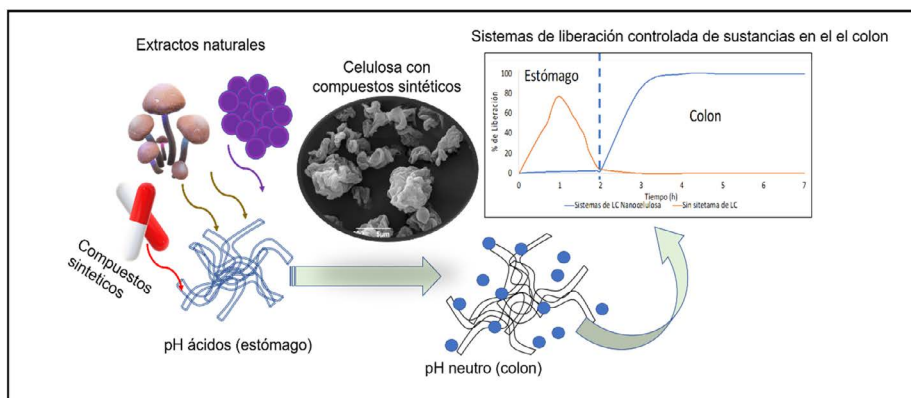


Figura 21. Esquema sobre la liberación de compuestos a lo largo del tracto digestivo
Fuente: Elaboración propia.

Respecto a las aplicaciones en ingeniería de tejidos, las membranas de celulosa bacteriana suelen ser las más empleadas debido a sus diversas ventajas que incluyen: su morfología a base de nanocintas interconectadas que tienen una estructura que recuerdan la que tiene el colágeno y que permite el anclaje de las células. Sumado a lo anterior, debido a su naturaleza química y la porosidad de la membrana, es posible que pueda adsorber nutrientes que permitan el crecimiento y desarrollo de las células.

Los nanomateriales a base de celulosa que se emplean en ingeniería de tejidos pueden adoptar dos configuraciones (ver Figura 20) bien sea en dos dimensiones (2D) y en tres dimensiones (3D). Además, los nanomateriales se pueden desarrollar bien sea exclusivamente a base de nanocelulosa o combinándola con materiales de naturaleza cerámica o polimérica (Osorio et al., 2020). En el caso de los sistemas en 2D, es posible realizar modificaciones en el cultivo que permitan, por ejemplo, la adición de algunos polímeros como el PVA permitiendo contar con una modificación in-situ. Esto contribuye a mejorar el desempeño del sistema. En la Figura 22 se aprecia que existe adhesión de las células como los fibroblastos sobre soportes realizados a partir de CB y materiales a base de PVA y CB. En ambos casos, las células son morfológicamente normales.

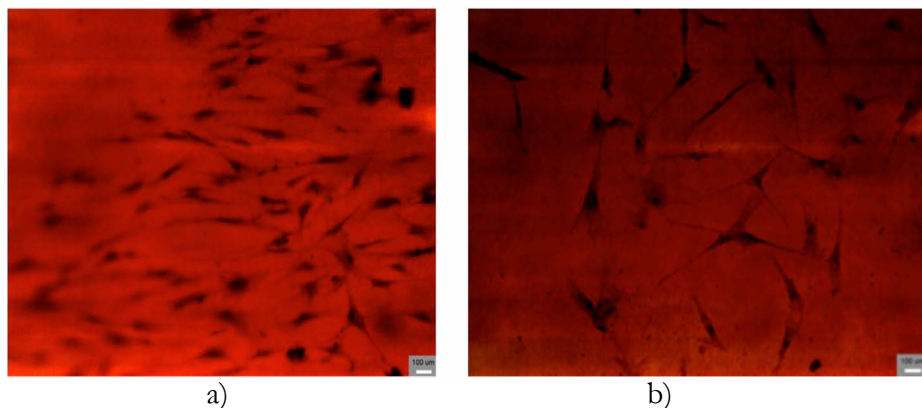


Figura 22. Ensayos de viabilidad celular de fibroblastos sobre diferentes tipos de soportes. a) CB; b) Materiales a base de PVA y CB

Fuente: Elaboración propia.

Sobre los sistemas en 3D, son de interés gracias a las microporosidades que presentan y que al ser de tamaño superior a las células contribuyen a mejorar la motilidad celular tanto a nivel individual como colectiva, contribuyendo a su vez a la diferenciación celular (Osorio et al., 2020).

La evaluación de este tipo de procesos se esquematiza en la Figura 23. De acuerdo con esto, de un paciente se realiza el aislamiento de células correspondientes a un tejido dañando. Luego estas se expanden y se ponen en contacto con la celulosa que les servirá de soporte o andamio, de tal forma que sea posible recuperar el tejido. Una vez se cuente con el tejido reconstruido este puede ser implantado en la misma persona de la cual proceden las muestras iniciales.

En el caso de la regeneración celular, la CB ha mostrado que tiene potencial para aplicaciones ligadas al manejo terapéutico de heridas cutáneas que incluyen tratamiento de quemaduras e incluso para el desarrollo de implantes, debido entre otras ventajas al hecho que el cuerpo humano no cuenta con los mecanismos enzimáticos que degradan la celulosa y esto permite que los apósitos o dispositivos creados en celulosa puedan permanecer por periodos de tiempo superiores a los sistemas bioabsorbibles contribuyendo así con reemplazo o aumento de tejido blando a largo plazo (Osorio et al., 2020). Para mejorar su desempeño, es posible modificar estos sistemas mediante la incorporación de otras nanoestructuras que su-

ministren otras ventajas, como por ejemplo suministrar comportamiento antimicrobial (Osorio et al., 2020).

Como se aprecia en la Figura 24, estas alternativas en medicina regenerativa también pueden ser empleadas para el caso de tejido óseo. En este caso se ubican los biomateriales a base de celulosa en la zona afectada, y esta motiva a que las células del cuerpo se dirijan hacia él, lo que hace que actúe como una matriz extracelular temporal. Las células continúan realizando su trabajo y regeneran el tejido dañado.

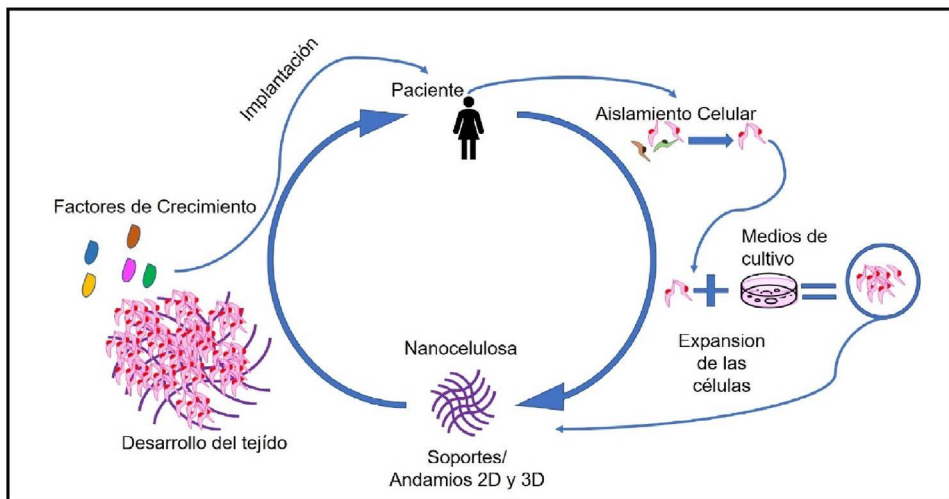


Figura 23. Esquema del uso en ingeniería de tejidos de soportes o andamios tipo 2D y 3D a base de celulosa

Fuente: Elaboración propia.

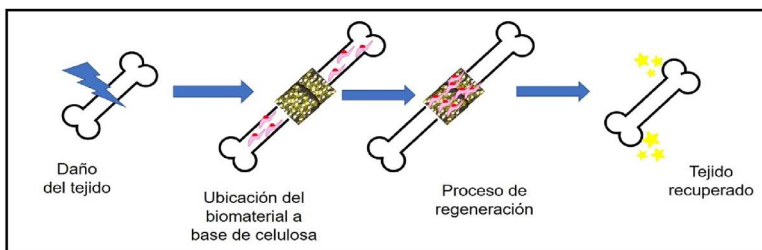


Figura 24. Esquema del uso medicina regenerativa de tejido óseo de biomateriales a base de celulosa

Fuente: Elaboración propia.

Elaboración de nanocomposites para múltiples aplicaciones

En algunos de los ejemplos comentados hasta el momento, los nanomateriales de celulosa han sido incluidos en otros sistemas, conformando a su vez nanocomposites. Pero en esta línea de materiales compuestos es posible continuar fabricando muchos tipos de composites, en especial frente a la amplia gama de matrices poliméricas en las que pueden ser incluidos.

Dentro de los retos que supone su uso bien sea como reforzante principal o complementario, e incluso como carga es preciso considerar al momento de diseñar el composite la naturaleza polar de la nanocelulosa. Esto supone que previo a su inclusión en las matrices poliméricas es necesario realizar algunas operaciones previas. Así que la Figura 25 en la que se esquematiza el proceso general para la fabricación de piezas o muestras de materiales compuestos a base de nanocelulosa, inicia con la consideración justamente de estos procesos previos. Ellos incluyen bien sea la reducción del tamaño, la modificación química o superficial de los nanoobjetos para mejorar el comportamiento interfacial nanoobjetos/matriz, su dispersión en solventes afines a la matriz o incluso, de ser posible implementar acciones de secado.

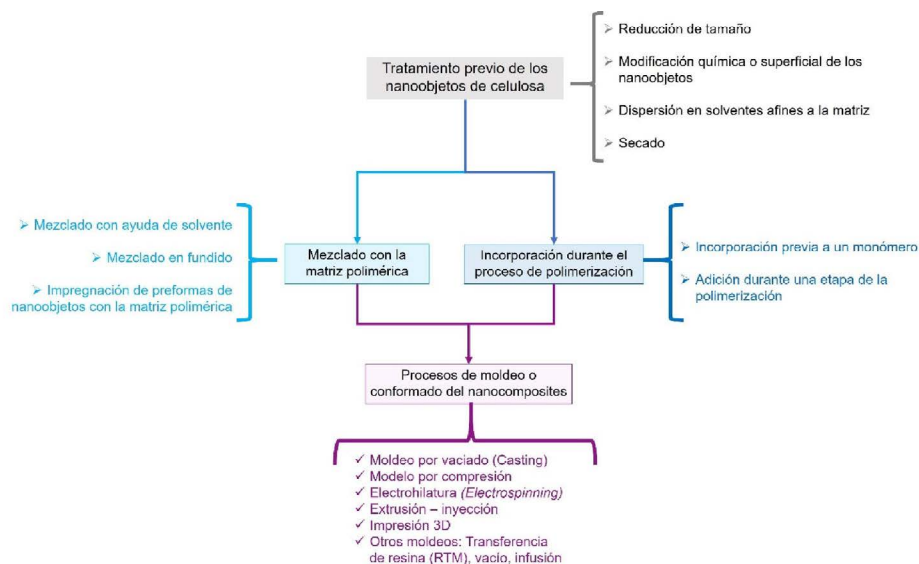


Figura 25. Rutas para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica con presencia de nanocelulosa.

Fuente: Elaboración propia.

Una vez que las muestras de nanocelulosa han sido sometidas a las acciones previas, la siguiente etapa corresponde a su inclusión en la matriz. Como se observa en la Figura 25, actualmente existen al menos dos rutas. Una de ellas se basa en la utilización de diferentes estrategias de mezclado de los nanoobjetos con la matriz y que pueden tener lugar bien sea bajo condiciones líquidas en presencia de un solvente adecuado, empleando los procesos de mezclado en fundido y que son más afines a las matrices termoplásticas y finalmente realizar preformas a base de los nanoobjetos de celulosa e impregnarlos con la matriz.

Por otro lado, una estrategia que se viene haciendo camino tiene que ver con la incorporación de los nanoobjetos de celulosa en uno de los monómeros de partida o adicionarlos al reactor de polimerización en las etapas previas del proceso. Dentro de las ventajas que este proceso brinda se encuentran las mejoras ostensibles en la dispersión de los componentes y que se mantienen tras el proceso de moldeo del composite. Esta alternativa novedosa se torna particularmente útil cuando se emplean algunos polímeros termorrígidos, que como en el caso del poliéster insaturado (UP) ha presentado significativas dificultades para la incorporación de los nanoobjetos de celulosa, debido a que a la más mínima presencia de agua experimenta una separación de fases, lo que genera problemas de porosidades y de distribución de los componentes. Para ejemplificar esta situación, en la Figura 26 se visualiza una muestra de un tipo de resina UP que ha sido sintetizada en presencia de nanofibrillas de celulosa vegetal, Allí se aprecia que efectivamente se ha logrado obtener un material adecuadamente disperso (Figura 26a) y que se mantiene una vez el polímero ha sido curado (Figura 26b).



Figura 26. Muestras de UP sin y con presencia de 0.5 % de nanofibrillas de celulosa. a) antes del curado; b) después del curado
Fuente: Elaboración propia.

Tras la fase de mezclado es posible emplear, en función del tipo de forma deseada, diversos procesos de moldeo de composites. Dentro de los más empleados hasta y ahora debido a la facilidad de su manejo y menor requerimiento en equipamiento o infraestructura se encuentran el vaciado o casting; este puede ser combinado en algunas ocasiones con otros como es el caso de la compresión. Así mismo es posible emplear alternativas como la electrohilatura, la impresión 3D y las técnicas más convencionales de materiales compuestos tanto para matrices termoplásticas como la extrusión o la inyección como para las termorrígidas que incluyen el moldeo por transferencia de resina (RTM), por vacío o infusión.

Retos para el desarrollo de las aplicaciones de los nanomateriales de celulosa

Tal como se ha comentado a lo largo del presente documento, los nanomateriales de celulosa derivados de los residuos agroindustriales y agroalimentarios constituyen una alternativa viable para desarrollar una amplia gama de productos que pueden ser valiosos para múltiples tipos de públicos a nivel mundial, generando a su vez nuevas posibilidades industriales y comerciales tanto para las empresas ya constituidas como para aquellas que pueden ser derivadas de los resultados de investigación.

Los avances comentados indican también que es preciso continuar trabajando en algunos puntos claves que permitan no solo perfeccionar las técnicas de producción, sino que contribuyan con su escalado, producción

industrial, comercialización, así como la respectiva aceptación y consumo del público.

Algunos de los principales retos giran en torno a los siguientes aspectos:

Nuevas estrategias para la obtención de nanoobjetos de celulosa a partir de residuos agroindustriales y agroalimentarios

- Es importante continuar realizando investigaciones en este sentido que procuren contribuir en alguna de las siguientes líneas:
- Reducir el consumo de agua, y con ello la huella hídrica del proceso. Este aspecto es particularmente clave de controlar tanto en algunas etapas de los procesos químicos como de limpieza o remoción de componentes no celulósicos.
- Optimizar o reducir los consumos de energía ligados a las operaciones de reducción de tamaño. En este sentido, alternativas como la mecanoquímica pueden ser consideradas de incorporar, al menos en las fases iniciales de los procesos.
- Analizar la viabilidad de extraer de los residuos del aislamiento de CV moléculas no celulósicas, que, como las pectinas, pueden tener interés comercial. Esto supone rediseñar algunas etapas en clave de química verde e incluso explorar las posibilidades de avanzar hacia la conformación de biorefinerías.
- Pese al éxito que ha demostrado la combinación de los procesos químicos y mecánicos para la producción de nanoobjetos de celulosa, existen nuevas tecnologías que surgen como promisorias y que pueden ser analizadas. Ellos incluyen métodos basados en radiación con el apoyo de microondas o el uso de solventes eutécticos (Pradhan et al., 2022).

Escalabilidad

Considerando las escalas establecidas para los niveles de madurez de una tecnología conocidos en su forma abreviada como TRL, los ejemplos presentados en este texto se encuentran entre los niveles TRL3 y TRL4. Con miras a que efectivamente puedan tener un impacto sobre el mercado, es necesario continuar trabajando en temas de investigación y desarrollo que

permitan analizar cuando de ellos, y otros comparables, puedan avanzar, y porque no alcanzar en un futuro cercano un TRL9. Esta meta supondría que son productos probados en entornos reales y que pueden ir hacia producción a escala industrial para su posterior comercialización con el respectivo impacto sobre las comunidades.

Normativa

Dentro de los retos que siguen vigentes en este sentido algunos tiene que ver con las potenciales barreras comerciales o normativas que frente a los nanomateriales de celulosa se puedan presentar en algunos países. Esto es particularmente importante para su inclusión en las matrices alimentarias y las aplicaciones biomédicas. Por ello la importancia de continuar trabajando en la creación de normativas tanto de carácter nacional como internacional, tipo ISO, que contribuyan a facilitar el uso y el consumo de este tipo de sustancias. En la actualidad en Latinoamérica existen avances en este campo, ejemplo de ello tiene que ver con lo que ocurre con la creación e implementación de comités técnicos de norma, así como en la definición y establecimiento de normas en países como México y Colombia. Pero es necesario no solo continuar y fortalecer los existentes, sino promover su creación en otros países de la región.

Para avanzar en este sentido es preciso que participen todos los actores involucrados en las cadenas productivas en las cuales son posibles de emplear los nanomateriales de celulosa y que implica entonces la presencia de entidades de investigación, universidades, sectores productivos, comercializadores de nanocelulosa, asociaciones de consumidores o entidades que cumplan con esta función en los diferentes países y las entidades gubernamentales encargadas de regular, generar normas y procedimiento de control y vigilancia.

Manejo seguro

Esta es una creciente preocupación a nivel mundial debido a los múltiples accidentes e incidentes que han venido teniendo lugar alrededor del mundo y que han disparado las alarmas del manejo seguro tanto de las sustan-

cias involucradas en múltiples procesos industriales como la protección apropiada de las personas involucradas los procesos productivos. En este sentido, es preciso implementar más estrategias en torno a las cadenas de producción de nanomateriales de nanocelulosa. Aunque ya existe una serie de normativas tanto internacionales como la norma ISO/TR 12885:2018 “Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational settings” (ISO, 2018) o algunas nacionales como en el caso de Colombia con la NTC-ISO-TR 13121:2018 “Nanotecnología. Evaluación del riesgo de los nanomateriales” (Nanotecnología. Evaluación del Riesgo de los Nanomateriales, 2018), se encuentran orientadas al uso de los nanomateriales en general. De allí la necesidad de evaluarlas a la luz del aislamiento, producción y uso de la nanocelulosa y establecer, en caso de ser necesario, normativas específicas.

Toxicidad y citotoxicidad de algunos productos

Otro importante reto que deben afrontar los nanomateriales de celulosa tiene que ver con continuar demostrando su nivel de inocuidad y seguridad que permita su inclusión en diversas matrices alimentarias y en otros tipos de productos que se encuentran en contacto directo tanto con la piel o con fluidos corporales humanos. En este aspecto es necesario seguir trabajando tanto a nivel de investigación como de legislación para asegurar que efectivamente no existen riesgos mayores derivados de su uso que puedan generar problemas de seguridad pública.

Determinación de nanomateriales en productos terminados

Con miras al consumidor, quien finalmente validará si las ventajas del uso de la nanocelulosa le generan o no mejoras en su calidad de vida, es necesario continuar trabajando en el complejo reto de establecer en los productos terminados la presencia de los nanomateriales de nanocelulosa y en qué forma y cantidad se encuentran. Esto supone un intenso trabajo para los investigadores dedicados a las áreas de caracterización y metrología. Los avances en estos campos condicionarán algunos procesos de

regulación y normativa como, por ejemplo, informar o no al consumidor, a través de la etiqueta, que el producto que está adquiriendo tiene nanocelulosa.

Etiquetado

Pese a que aún existen muchas reticencias en algunos lugares del mundo frente al tema del etiquetado para productos que contienen nanomateriales, en especial por las dificultades técnicas relacionadas con la posibilidad de medir o identificar el estado, forma o tamaño que tiene las nanoestructuras en el producto terminado, ya existen algunas legislaciones en el mundo que sugieren que se comiencen a declarar de forma explícita en las etiquetas de los productos su presencia. Esto supone varios retos, uno de ellos mencionado antes relacionado con las formas de caracterizar los productos finales y otro ligado a la recepción que pueda tener el público frente a esta información. Lo que indica que es necesario abordar una mayor estrategia de culturización orientada al público en general en temas ligados a la nanotecnología y la nanocelulosa en particular. Las acciones en este sentido pueden ofrecer muchas oportunidades para el trabajo interdisciplinario, pues es indispensable considerar tanto los aspectos técnicos como los ligados al campo bioético, ético, legal, de comunicación y marketing.

Conclusiones

Como se ha presentado en este capítulo los residuos agroindustriales y agroalimentarios son materias primas promisorias para obtener y aislar nanomateriales de celulosa que puedan ser incluidos en el desarrollo de una amplia gama de aplicaciones. Pese a ello, existen una serie de retos sobre los que se deben ir abordando para que efectivamente puedan impactar de forma positiva tanto a nivel económico, como social a las comunidades involucradas en estos procesos. Esto implica que los avances en los temas de nanocelulosa requerirán no solo un arduo trabajo de investigación científica y técnica sino la necesidad de crear equipos de trabajo cada vez más interdisciplinarios.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento tanto a la Red Nanocelia del Programa Cyted, como a las diferentes entidades que han contribuido con el desarrollo de algunos de los productos comentados en este capítulo y entre las cuales se encuentran CIDI-UPB, Programa G8+1 y MinCiencias - Colombia.

Referencias

- Augimeri, R. V., Varley, A. J., & Strap, J. L. (2015). Establishing a Role for Bacterial Cellulose in Environmental Interactions: Lessons Learned from Diverse Biofilm-Producing Proteobacteria. *Frontiers in Microbiology*, 6(NOV). <https://doi.org/10.3389/FMICB.2015.01282>
- Cárcamo, L., Sierra, S., Osorio, M., Velásquez-Cock, J., Vélez-Acosta, L., Gómez-Hoyos, C., Castro, C., Zuluaga, R., & Gañán, P. (2021). Bacterial Nanocellulose Mulch as a Potential Greener Alternative for Urban Gardening in the Small-Scale Food Production of Onion Plants. *Agricultural Research*, 10(1), 66–71. <https://doi.org/10.1007/S40003-020-00479-Y/TABLES/1>
- Castro, C., Zuluaga, R., Putaux, J. L., Caro, G., Mondragon, I., & Gañán, P. (2011). Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.10.072>
- Gómez H., C., Serpa, A., Velásquez-Cock, J., Gañán, P., Castro, C., Vélez, L., & Zuluaga, R. (2016). Vegetable nanocellulose in food science: A review. *Food Hydrocolloids*, 57, 178–186. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2016.01.023>
- Hornung, M., Ludwig, M., Gerrard, A. M., & Schmauder, H. P. (2006). Optimizing the production of bacterial cellulose in surface culture: Evaluation of substrate mass transfer influences on the bioreaction (Part 1). *Engineering in Life Sciences*, 6(6), 537–545. <https://doi.org/10.1002/ELSC.200620162>

- ISO. (2015). ISO/TS 80004-1:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004-1:ed-2:v1:en>
- ISO. (2017). ISO/TS 20477:2017(en), Nanotechnologies — Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:20477:ed-1:v1:en>
- ISO. (2018). ISO/TR 12885:2018 - Nanotechnologies — Health and safety practices in occupational settings. <https://www.iso.org/standard/67446.html>
- Krystynowicz, A., Czaja, W., Wiktorowska-Jezierska, A., Gonçalves-Miśkiewicz, M., Turkiewicz, M., & Bielecki, S. (2002). Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 29(4), 189–195. <https://doi.org/10.1038/SJ.JIM.7000303>
- Molina-Ramírez, C., Castro, M., Osorio, M., Torres-Taborda, M., Gómez, B., Zuluaga, R., Gómez, C., Gañán, P., Rojas, O. J., & Castro, C. (2017). *Effect of Different Carbon Sources on Bacterial Nanocellulose Production and Structure Using the Low pH Resistant Strain Komagataeibacter Medellinensis*. Materials (Basel, Switzerland), 10(6). <https://doi.org/10.3390/MA10060639>
- Montoya, Ú., Zuluaga, R., Castro, C., Goyanes, S., & Gañán, P. (2014). Development of composite films based on thermoplastic starch and cellulose microfibrils from Colombian agroindustrial wastes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(3), 413–426. https://doi.org/10.1177/0892705712461663/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_0892705712461663-FIG5.JPEG
- Montoya, Ú., Zuluaga, R., Castro, C., Vélez, L., & Gañán, P. (2019). Starch and Starch/Bacterial Nanocellulose Films as Alternatives for the Management of Minimally Processed Mangoes. *Starch - Stärke*, 71(5–6), 1800120. <https://doi.org/10.1002/STAR.201800120>
- Nanocellulose Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, By Type (Microfibrillated Cellulose, Cellulose Nanofibrils, Cellulose Nanocrystals, Bacterial Cellulose and Others), Application (Cement & Composite Materials, Textiles & Nonwovens, Paper & Packaging, Food Products, Cosmetics & Toiletries, Filter Materials, and Others), and Regional Forecast, 2020-2027. (2021, February).

- Nanotecnología. Evaluación del riesgo de los nanomateriales. (2018). <https://tienda.icontec.org/gp-nanotecnologia-evaluacion-del-riesgo-de-los-nanomateriales-ntc-iso-tr13121-2018.html>
- Osorio, M., Cañas, A., Sanchez, D., Naranjo, T., Gañán, P., Zuluaga, R., Ortiz, I., Rojas, O. J., & Castro, C. (2020). *Lignocellulosic Materials for Biomedical Applications. Lignocellulosics: Renewable Feedstock for (Tailored) Functional Materials and Nanotechnology*, 209–248. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804077-5.00013-0>
- Pradhan, D., Jaiswal, A. K., & Jaiswal, S. (2022). Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. *Carbohydrate Polymers*, 285. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.119258>
- Rani, M. U., & Appaiah, A. (2011). Optimization of culture conditions for bacterial cellulose production from *Gluconacetobacter hansenii* UAC09. *Annals of Microbiology*, 61(4), 781–787. <https://doi.org/10.1007/s13213-011-0196-7>
- Suárez-Avendaño, D., Martínez-Correa, E., Cañas-Gutierrez, A., Castro-Riascos, M., Zuluaga-Gallego, R., Gañán-Rojo, P., Peresin, M., Pereira, M., & Castro-Herazo, C. (2022). Comparative Study on the Efficiency of Mercury Removal From Wastewater Using Bacterial Cellulose Membranes and Their Oxidized Analogue. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2022.815892>
- Verschuren, P. G., Cardona, T. D., Nout, M. J. R., De Gooijer, K. D., & Van Den Heuvel, J. C. (2000). Location and limitation of cellulose production by *Acetobacter xylinum* established from oxygen profiles. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89(5), 414–419. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)89089-1](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)89089-1)
- Zuluaga, R., Osorio, M., Velásquez-Cock, J., Gómez, C., Molina-Ramírez, C., Correa-Hernández, C., Vélez-Acosta, L., Castro, C., Ruiz-Ramírez, L., Serpa, A., Restrepo, A., Álvarez, C., Betancourt, S., Montoya, Ú., Kerguelen, H., Salazar, S., Posada-Mona, P., Santana, R., Marin, D., & Gañán, P. (2019). *Compendio de las alternativas para el desarrollo de materiales que brindan las estructuras celulósicas aisladas de residuos de la agroindustria de musáceas*. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/122024>

Nanofibrilación de celulosa del rastrojo de la piña (*Ananas comosus*) con oxidación TEMPO y procesos mecánicos

*Marianelly Esquivel-Alfaro*¹

*Kenly Araya-Chavarría*¹

*Ruth Rojas*¹

*Karla Ramírez-Amador*¹

*Orlando Rojas*²

*Giovanni Sáenz-Arce*³

*Edgar Mauricio Santos Ventura*⁴

Belkis Sulbarán-Rangel[#]

<https://doi.org/10.61728/AE20246082>

¹ Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Departamento de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.

² Departamento de Bioproductos y Biosíntesis, Escuela de Ingeniería Química, Aalto University, Espoo, Finland. Departamento de Química, Ingeniería Biológica, Química y Ciencias de la Madera, University of British Columbia, Vancouver, Canadá.

³ Departamento de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica. Centro de Investigación en Óptica y Nanofísica, Departamento de Física, Universidad de Murcia, 30100 Murcia, España.

⁴ División de Ingenierías e Innovación Tecnológica. Centro Universitario de Tonalá. Universidad de Guadalajara, Tonalá, México.

Resumen

El rastrojo de la piña está compuesto por el tallo y las hojas, de las últimas se pueden obtener sus fibras, al remover las capas superficiales. Este material usualmente recibe el nombre de PALF (por sus siglas en inglés, Pineapple Leaf Fiber) y su composición química es principalmente celulosa, lignina y hemicelulosa, donde la primera es el componente más aprovechado ya que se encuentra en mayor proporción y muestra propiedades físicas y químicas con distintas aplicaciones industriales. Su utilidad puede ser ampliada y optimizada si a partir de la celulosa se extraen nanoestructuras de mayor valor agregado como lo son los nanocristales de celulosa (CNC) y la celulosa nanofibrilar (CNF). En esta investigación, se buscó extraer la CNF a partir de la PALF y se caracterizó, con el fin de generar información sobre sus propiedades, para que en estudios posteriores se amplíen o mejoren sus posibles aplicaciones. Se logró obtener CNF de PALF blanqueada y sin blanquear, lo cual es un gran avance ya que se pudo estudiar cómo la presencia de la lignina afecta las propiedades de las nanofibras. Estas se produjeron mediante un pretratamiento oxidativo mediado por un agente oxidante selectivo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo llamado TEMPO el cual logró convertir una porción de los alcoholes presentes en la celobiosa, unidad repetitiva de la celulosa, en carboxilatos y/o aldehídos y se comprobó que la lignina produce un efecto protector al disminuir el porcentaje de unidades oxidadas para las fibras que no se blanquean. Se determinó que la utilización de tratamientos mecánicos de desfibrilación como lo son la microfluidización y la molienda de fricción ultrafina producen mejoras en las propiedades de la CNF como lo son: una mayor cantidad de zonas moleculares ordenadas (cristalinidad), altas temperaturas de degradación inicial, un porcentaje de oxidación por TEMPO menor y cargas superficiales más homogéneas.

Introducción

En Costa Rica se ha dado un crecimiento en el sector agroindustrial, principalmente en productos como el banano y la piña, dando como resultado la ubicación del país como uno de los principales productores de piña a nivel mundial, alcanzando un valor de producción promedio alrededor de 3.5 millones de toneladas. La piña es el tercer producto de principal exportación en el país, ocupando aproximadamente 45 000 hectáreas del territorio nacional para su producción (Canapep, 2019; PROCOMER, 2019). Los datos reportados para Costa Rica por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) muestran que los desechos de la producción de piña como el rastrojo, el cual corresponde al material vegetal de la planta, alcanzaron aproximadamente 13.5 millones de toneladas de residuos en el 2018, esto considerando que se generan cerca de 300 toneladas de hojas y tallo por hectárea de cultivo (Nennie y De Boer, 2018).

Los desechos de las hojas de piña son un problema ambiental debido a su volumen y su lenta degradación, por lo que se recurre al uso de herbicidas tóxicos como el dicloruro de dimetil-4,4'-bipiridilo (Paraquat) para secarlo y posteriormente incinerarlo. La toxicidad del Paraquat es acumulativa, contamina los suelos, amenazando el uso futuro de los mismos y al mismo mercado de la agroindustria (Araya, 1998). Por dicha razón en Costa Rica se han buscado metodologías para utilizar este residuo y se ha encontrado que puede aplicarse en la obtención de pulpa con el objetivo de producir papel o como refuerzo para resinas de poliéster (Alvarado et al., 2005). Siguiendo esta línea de investigación se planea aprovechar la celulosa presente en las hojas del rastrojo de piña para extraer nanofibras, con el fin de darles futuras aplicaciones.

Se han realizado distintas investigaciones a nivel internacional para la utilización de residuos vegetales con el fin de obtener celulosa nanofibrilar (CNF) de bajo costo, como lo son: el tallo del kenaf, los residuos del bambú, los racimos de la palma de aceite y las hojas de piña (agregar hojas de piña) (Cherian et al., 2010). Por su parte en Costa Rica únicamente se ha reportado la extracción microcristales de celulosa (CMC) a partir del rastrojo de piña, a través de un tratamiento químico que consiste en tratar el residuo con hidróxido de sodio, luego secar y poner en reflujo con ácido

clorhídrico para al final filtrar y neutralizar. Si la CMC se sigue tratando con ácido sulfúrico en reflujo se puede obtener celulosa nanocristalina (CNC) (Moreno et al., 2017). Como se ha mencionado la biomasa generada en la producción de piña es una fuente de materia prima que puede generar productos de mayor valor agregado con diversas aplicaciones, uno de ellos es la obtención de CNF (Dufresne, 2012). Para esto después de la reacción con hidróxido de sodio y el blanqueo de las fibras se realiza un tratamiento mecánico de alta fuerza de cizallamiento con el fin de dispersar las nanofibras de celulosa, que requiere un alto consumo energético porque se necesitan varios ciclos, y además se puede dar una degradación de la CNF, afectando sus propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas (Dufresne, 2012). En este capítulo se mostrará el trabajo realizado en colaboración entre Universidad Nacional de Costa Rica la Universidad de Guadalajara de México y la Universidad de Aalto de Finlandia en donde se trabajó con utilizar la oxidación mediada por TEMPO como pretratamiento para minimizar los consumos de reactivos y facilitar la nanofibrilación de celulosa obtenida del rastrojo de la piña con un procesamiento mecánico. La principal ventaja de esta oxidación controlada es que afecta levemente, o no genera cambios del todo, a la morfología ni la cristalinidad de las fibras ya que la reacción se lleva a cabo en la superficie, principalmente en el grupo hidroxilo del carbono 6 de la glucosa. Esto potencia la posibilidad de poder dispersar las nanofibras porque se repelen entre ellas gracias a la repulsión electroestática generada por la formación de grupos aniónicos carboxilatos en la superficie. Cabe resaltar que esta técnica se ha aplicado con éxito en matrices como la celulosa bacteriana, fibras de algodón y pulpa de madera blanqueada con sulfito. Adicional a esto se presentan resultados sobre el uso de celulosa de piña blanqueada y sin blanquear para obtener celulosa nanofibrilar y potenciar sus aplicaciones como un biomaterial.

Composición de las hojas del rastrojo de piña

En los países tropicales como Costa Rica, la agroindustria produce plantas fibrosas disponibles en grandes cantidades donde sus hojas son un producto de desecho. Por lo tanto, las fibras de hojas de piña (PALE) se puede

obtener para fines comerciales con un bajo costo en cuanto a materia prima. La PALF es una fibra natural importante, que exhibe una alta resistencia específica y rigidez. Estas tienen una estructura alargada y consisten en un sistema de haces vasculares presentes en forma de conglomerados de células fibrosas (Figura 1a). Las fibras se pueden obtener por la eliminación mecánica de todos los tejidos epidérmicos y se caracterizan por ser muy higroscópicas, relativamente baratas, abundantemente disponibles y tener propiedades mecánicas superiores (Figura 1b). Estas últimas están asociadas a un alto contenido de celulosa y un ángulo microfibrilar comparativamente bajo (14°) (Cherian et al., 2010).



Figura 1. Rastrojo de la Piña: a) Hojas del rastrojo de piña y b) Fibras de hojas de piña (PALF) (Araña Chavarría, 2021)

Las PALF poseen características muy prometedoras al estar húmedas, pero si se secan, pueden pasar por un proceso denominado hornificación, al igual que cualquier otro material vegetal se vuelven rígidas, con una capacidad de retención de agua pobre, baja capacidad de dispersión y propiedades mecánicas reducidas (Kekäläinen et al., 2014). Los efectos de este fenómeno se reflejan en cambios morfológicos en la distribución del tamaño de los poros, debido al colapso y cierre de los mismos, por lo que se ha reportado que esta transformación es irreversible y el procedimiento

de rehumedecer no restaura todas las propiedades iniciales. Las razones químicas subyacentes radican en la formación de enlaces de hidrógeno entre las superficies de celulosa, lo que mejora la unión entre sus partes y provoca esta modificación estructural, ver Figura 2. Esto ocasiona que sea mejor realizar cualquier extracción sin exponer el material a altas temperaturas.

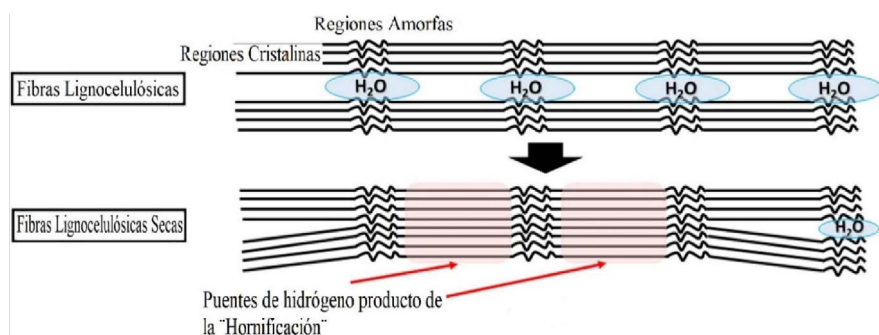


Figura 2. Proceso de formación de puentes de hidrógeno producto de la hornificación (Hideno et al., 2016)

Los componentes generales presentes en las PALF son la celulosa, las hemicelulosas, las ligninas, pectinas, ceras y sustancias solubles en agua. Es necesario definir las primeras tres ya que son las que se encuentran en mayor proporción dentro de la PALF, son los materiales con mayor aprovechamiento si se extraen y determinan la mayoría de sus propiedades (Lopattananon et al., 2006). La celulosa es un homopolisacárido no ramificado constituido por unidades de β -D-glucopiranosas, es insoluble en agua y se encuentra en la pared celular de las plantas. Se considera la biomolécula orgánica más abundante en la superficie del planeta Tierra, ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre, estando presente en plantas, bacterias, hongos, algas e incluso animales (O'Sullivan, 1997). Las hemicelulosas son definidas como polisacáridos de bajo peso molecular que contienen comúnmente D-xilosa, D-manosa, D-galactosa, D-glucosa y L-arabinosa, donde su estructura amorfa y altamente ramificada le permite una fácil conversión en diferentes compuestos (Puls, 1997). El xilano es la hemicelulosa más abundante en la naturaleza y consiste en residuos de α -D-xilopiranosas (xilosa) unidos mediante enlaces glucosídicos -1-4. Tam-

bién podrían unirse otras unidades químicas como arabinosa o ácido glucurónico a la cadena principal del xylano produciendo subcategorías como el homoxilano, arabinoxilano, glucuronoxilano y arabinoglucuronoxilano (Banerjee et al., 2018). La lignina consiste en heteropolímeros aromáticos complejos que endurecen y fortifican las paredes celulares gracias a que generan una matriz densa que une las fibras de celulosa, está presente en las plantas vasculares y como muchos componentes de la biomasa se forma durante las reacciones producidas por la fotosíntesis (Martone et al., 2009). Estructuralmente la lignina no se ha definido claramente porque su estructura variable y compleja afecta su aislamiento y caracterización. La naturaleza de sus múltiples unidades constituyentes, las cuales no suelen repetirse de forma regular, afecta su estructura generando variaciones que dependen de su origen y el método de extracción o purificación utilizado (Mandal et al., 2023).

Pretratamiento de oxidación mediado por TEMPO

El pretratamiento más utilizado en la actualidad para preparar celulosa nanofibrilar es la oxidación mediada por TEMPO (Isogai et al., 2011). Este pretratamiento consiste en disolver cantidades específicas de TEMPO y bromuro de sodio (NaBr) en disoluciones de polisacáridos a pH 10-11, para luego iniciar la reacción al agregar hipoclorito de sodio (NaClO) como oxidante, esto ocasiona que los grupos hidroxilos primarios se transformen en aldehídos (-CHO) y posteriormente en grupos carboxilato (-COO-) si la condiciones son las indicadas. Para comprobar que la modificación química se llevó a cabo con éxito se pueden realizar dos análisis, el primero es la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), con la cual se observa la presencia del grupo carbonilo en la estructura y entre más efectiva sea la oxidación mayor será la absorbancia; y el segundo es la titulación conductimétrica que genera un dato cuantitativo del contenido de grupos carboxilatos y carbonilos de aldehídos (Saito et al., 2006).

Para el caso de la celulosa, la reacción es selectiva ya que se lleva a cabo solo en los hidroxilos del carbono 6 de los monómeros que se encuentren en la superficie de las nanofibrillas de la celulosa como se observa en la

Figura 3. El proceso de oxidación se puede controlar a partir del consumo de hidróxido de sodio, que se agrega reiteradamente a la mezcla de reacción para mantener un pH de 10 durante la modificación química (Isogai et al., 2011).

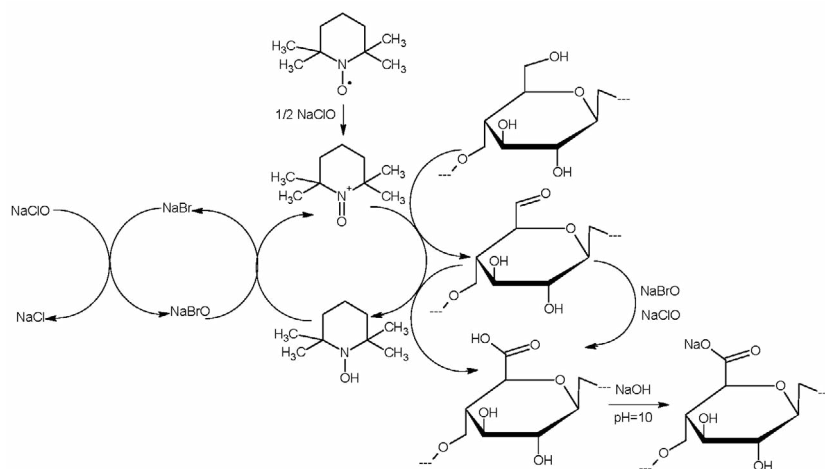


Figura 3. Oxidación regioselectiva, de hidroxilos primarios C6 de la celulosa a grupos carboxilatos, mediada por TEMPO / NaBr / NaClO en agua a pH 10-11 (Isogai et al., 2011)

Un aspecto muy importante del pretratamiento de oxidación mediada por TEMPO es que la morfología de las fibras de celulosa se mantiene inalterada por que la reacción se lleva a cabo sobre la superficie, esto ocasiona que se carguen negativamente, generando repulsión electrostática y facilitando su nanofibrilación mecánica. Además, a pH con valores cercanos a 10 se alcanzan las condiciones óptimas para obtener nanofibras con anchos de 3 nm a 5 nm y pocas micras de longitud, facilitando además la remoción de hemicelulosas que se oxidan en fracciones pequeñas más solubles (Saito et al., 2006).

Por último, se ha reportado que la celulosa que nunca se ha secado y la que se expuso a un proceso de hornificación producen CNF similar en la oxidación mediada por TEMPO, esto si la densidad de carga producto de los grupos carboxilatos en ambas es lo suficientemente alta. La mayor diferencia recae en que tratar las muestras húmedas genera que sea más fá-

cil dispersar las nanofibras obtenidas, aun si estas cuentan con una menor cantidad de grupos oxidados (Kekäläinen et al., 2014).

Métodos mecánicos para la nanofibrilación de las fibras de celulosa de piña

Para lograr la obtención de celulosa a partir de material vegetal, primero se debe desestructurar para obtener fibras, por ejemplo: las hojas del rastrojo de piña se deben decorticar para lograr dicho objetivo, estas se dispersan en una disolución de hidróxido de sodio con calentamiento, posteriormente el sólido obtenido se filtra y se lava con agua para eliminar los polisacáridos solubles. El blanqueo se realiza con una disolución que contiene clorito de sodio y un buffer, mientras se agita mecánicamente (Araya-Chavarría et al., 2022). Con este tratamiento se eliminan la mayoría de las ligninas, otros polifenoles, hemicelulosas y proteínas, obteniendo fibrillas individualizadas de las cuales se puede extraer CNF a partir de alguno de los métodos mecánicos existentes, que se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. *Procesos mecánico para la nanofibrilación de celulosa (Dufresne, 2012)*

Técnica	Descripción	Inconvenientes
Homogeneización a alta presión	Bombee con una alta presión las suspensiones de fibras individualizadas a través de dos placas que se abren y cierran con gran velocidad donde el material vegetal está expuesto a una gran caída de presión, con fuerzas de cizallamiento e impacto muy altas, ocasionando su hinchamiento y desestructuración. Este es el método más utilizado por su alto rendimiento y también se conoce como microfluidización.	Se requieren muchas repeticiones para obtener CNF. Altos consumos de energía. Puede degradar las fibras.
Molienda	La materia prima se coloca en una tolva cuyo final llega a dos discos de molienda, superior e inferior, y mientras que el primero está fijo la otra gira a alta velocidad para someter las fibras a una alta fricción.	Degradación de las fibras de la pulpa. Se genera una gran cantidad de CMF (funciona como pretratamiento).

Técnica	Descripción	Inconvenientes
Crio-trituración	Se sumerge una solución de fibras en nitrógeno líquido para congelar el agua, la muestra congelada se tritura posteriormente con un mortero de hierro fundido, lo que produce que los cristales de hielo ejerzan la presión suficiente para provocar la liberación de fibrillas.	El diámetro de las fibrillas obtenidas oscila entre 0,1 y 1 micrómetro (CMF), pero se puede utilizar como tratamiento previo.
Ultrasonido de alta intensidad	Se genera electrónicamente una alta frecuencia, esta se transforma en energía mecánica gracias a una sonda de metal que oscila a altas velocidades. La sonda se coloca en la muestra y al oscilar produce una alta presión localizada, gracias a fenómenos de cavitación, formación, expansión e implosión de burbujas de gas microscópicas por la absorción de energía de las moléculas del líquido.	Generación de calor. Altos niveles de ruido. Variabilidad del rendimiento. Generación de radicales libres. Siempre se obtiene una mezcla de fibrillas a nano y microescala.

En la Figura 4, se muestra el proceso seguido desde las fibras de piña hasta obtener la CNF (Araya-Chavarría et al., 2022). Las hojas del rastrojo de piña fueron recolectadas en la zona de cultivo ubicada en Sarapiquí en Costa Rica. En la imagen Figura 4a se observa las fibras luego de que se pasaron a través de una decortadora para remover su haz y envés con el fin de producir PALF. La celulosa de PALF blanqueada y sin blanquear se exponen a una oxidación mediada por TEMPO y se desestructuran con un homogeneizador mecánico llamado Masuko Grinder obteniendo una mezcla de micro y nanofibrillas. Ambas celulosas de piña blanqueada y sin blanquear se hacen finalmente pasar por otro equipo mecánico llamado microfluidizador para obtener celulosa nanofibrilar sin blanquear (CNF-SB) y celulosa nanofibrilar blanqueada (CNF-B). Los tratamientos mecánicos permiten aumentar el rendimiento en la obtención de CNF y generan ciertos cambios en las características de las fibras como su longitud, diámetro y propiedades químicas.

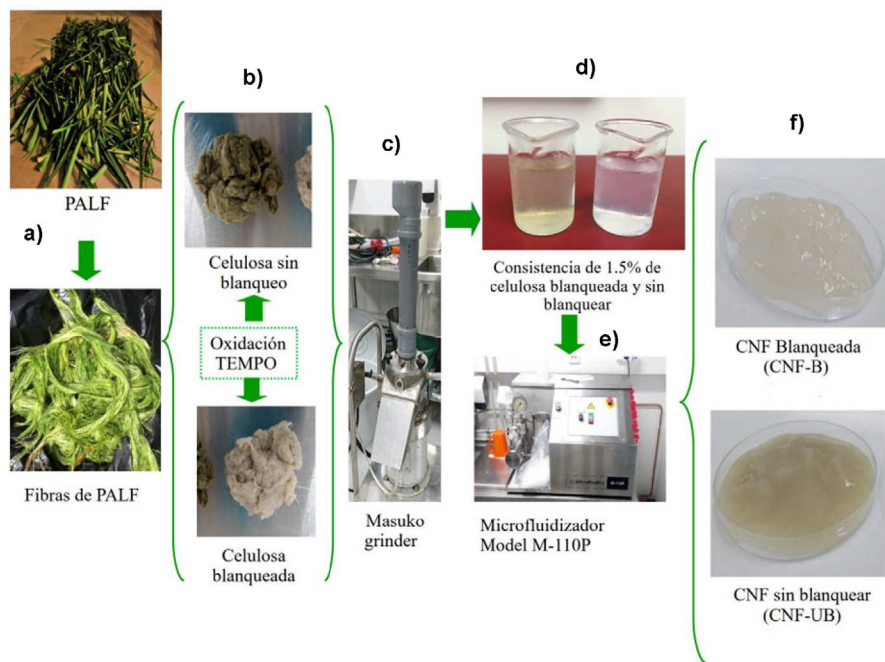


Figura 4. Etapas de obtención de CNF a partir del rastrojo de piña utilizando microfluidización: a) separación de la PALF; b) extracción de la celulosa; c) fibrilación con Masuko grinder; d) microfibras sin blanquear y blanqueadas; e) tratamiento de microfluidización y f) CNF-B y CNF-UB Tomado de (Araya-Chavarria et al., 2022)

Es importante resaltar que a través de todos los procedimientos realizados tanto la PALF como las fibras de celulosa no se sometieron a tratamientos de hornificación, esto ocasionó que las muestras al estar húmedas tuvieran que pasar en más repeticiones que si estuvieran secas por el molino ultrafino antes de pasar al microfluidizador, generando una disminución en la eficiencia energética del proceso. Igual la microfluidización permitió mayores rendimientos en la obtención de CNF si se compara con el método que no uso este tratamiento, como era de esperarse.

Para llevar a cabo la caracterización de los materiales obtenidos (CNF-SB, CNF-B) la microscopía de fuerza atómica (AFM), la titulación conductimétrica y la medición del Z-potencial se efectuaron con el material disperso en agua. Adicionalmente, se procedió a la preparación de películas, y con estas se llevaron a cabo análisis sin la interferencia ocasionada

por el agua, ya que la presencia de esta genera desviación en los resultados y una menor apreciación de estos. Se abordará en primera instancia la preparación de las películas y posteriormente la caracterización de ellas y las suspensiones de CNF.

Caracterización de la CNF del rastreo de pinya

Se utilizó la espectroscopía infrarroja, que ayuda a elucidar la estructura química tanto en materiales sintéticos como naturales, para caracterizar las películas de las muestras obtenidas y así verificar los cambios químicos que ocurren en la extracción de CNF a partir de residuos vegetales de la industria piñera, utilizando pretratamientos químicos como lo es la oxidación mediada por TEMPO. Los espectros FTIR de las películas de las muestras sin blanquear (CNF-SB, CNF-SB-MF y PALF) se muestran en la Figura 5 (a) y los de las blanqueadas (CNF-B, CNF-B-MF y celulosa) en la Figura 5 (b).

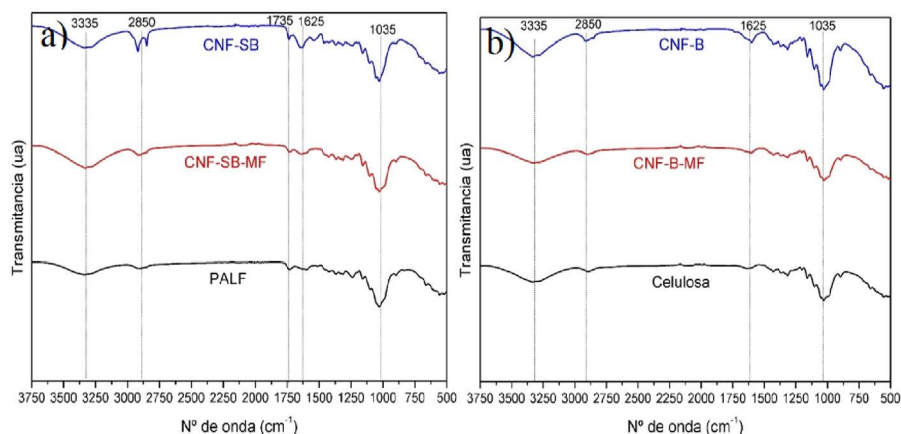


Figura 5. Espectroscopía FTIR de a) CNF-SB, CNF-SB-MF y PALF; y b) CNF-B, CNF-B-MF y celulosa (Araya Chavarria, 2021)

En todos ellos se observan señales características que están asociadas al componente en mayor proporción dentro de su composición, la celulosa. Están las bandas anchas a 3335 cm^{-1} que corresponden a grupos OH libres en las unidades de celobiosa, la absorción del estiramiento C–H entre

2900-2800 cm^{-1} y los picos en la región 1200–950 cm^{-1} que se deben al estiramiento C–O. La señal a 1734 cm^{-1} en los espectros de las muestras sin blanquear está asociado con el estiramiento C=O del grupo acetilo en las hemicelulosas o a los ácidos p-cumarílicos de lignina y/o hemicelulosa (Araya-Chavarría et al., 2022). Es importante indicar que esta señal desapareció completamente de los espectros de las muestras blanqueadas por la ausencia de lignina y probablemente de las hemicelulosas. Como se explicó previamente, el tratamiento con hidróxido de sodio y posterior blanqueo permite una despolimerización de la lignina promoviendo su remoción, a su vez el de las hemicelulosas ya que quedan expuestas por lo que son más sensibles a los tratamientos químicos y mecánicos (Alemdar y Sain, 2008).

La técnica FTIR se puede utilizar como un método directo para evaluar los cambios estructurales que han ocurrido en la celulosa después de la oxidación mediada por TEMPO, ya que se puede seguir la señal alrededor de 1605 cm^{-1} en los espectros de las muestras oxidadas (CNF-SB, CNF-SB-MF, CNF-B, CNF-B-MF), cuya absorbancia es mayor que su material de partida (PALF o celulosa) y que corresponde a grupos carboxilato en su forma de sal sódica, esperados que se formen con este tratamiento químico (Coseri et al., 2015). Se destaca que en el espectro de celulosa la banda mencionada es achatada ya que este material no fue oxidado por lo que no debería tener transiciones importantes a este número de onda. Para el caso de la CNF-SB, CNF-SB-MF y la PALF dicha señal también puede corresponder a los anillos aromáticos presentes en la lignina, por lo tanto, el análisis infrarrojo no es concluyente para estas muestras y la oxidación se corroboró con una titulación conductimétrica (Rashid et al., 2016).

Tabla 2. Determinación del grado de oxidación y la eficiencia de la reacción en la obtención de CNF a partir de PALF utilizando un pretratamiento químico con TEMPO (Araya Chavarría, 2021)

	Contenido de COONa (mmol/g)	Contenido de CHO (mmol/g)	Grado de oxidación (%)	Eficiencia
CNF-B	0.39±0,02	0.39±0,02	20±2	0.98±0,07
CNF-SB	0.36±0,02	0.17±0,01	15±2	0.74±0,06
CNF-B-MF	0.32±0,01	0.19±0,01	12±1	0.69±0,04
CNF-SB-MF	0.21±0,01	0.19±0,01	9±1	0.52±0,04

de CNF a (021)

Es importante resaltar que la oxidación mediada por TEMPO tiende a ocurrir en las zonas amorfas, secciones no cristalinas, de la celulosa y en las hemicelulosas por ser más accesibles para los reactivos químicos, además la lignina genera un efecto barrera en los materiales lignocelulósicos que disminuye la efectividad de las reacciones (Chen et al., 2017). Como se puede observar en la Tabla 2 la CNF-B posee mayor grado de oxidación, eficiencia y cantidad de grupos carboxilatos (-COO) y aldehídos (-CHO) generados durante el proceso oxidativo, por lo que es correcto afirmar que dichos valores son directamente proporcionales entre sí. Le sigue la CNF-SB que, a pesar de contener lignina por su baja cristalinidad (ver Tabla 3), y su contenido de hemicelulosas supera ligeramente a la CNF-B-MF que es mayoritariamente celulosa cristalina. De último aparece la CNF-SB-MF con un considerable porcentaje de lignina y una menor cantidad de secciones amorfas en comparación a las muestras que no pasaron por el microfluidizador.

eficiencia
±0,07
±0,06
±0,04
±0,04

En la Tabla 3 se puede observar el índice de cristalinidad aparente para las muestras de CNF obtenidas. Si se compara la CNF-B (53.07 %) y la CNF-SB (36.98 %) con sus materiales de partida, celulosa (59.60 %) y PALF (52.30 %) respectivamente, se observa que el Ic obtenido disminuyó, coincidiendo con lo encontrado anteriormente donde la utilización de TEMPO y la homogeneización mecánica puede generar un descenso en la cristalinidad de ciertas fuentes vegetales como lo es el cultivo de arroz,

la madera dura y el algodón (Jiang y Hsieh, 2013). Esto sugiere que dicha reacción también se lleva a cabo en las zonas cristalinas fomentando su desestructuración mecánica.

Tabla 3. Índice de cristalinidad (I_c) y potencial Z de CNF de celulosa de rastrojo de piña (Araya Chavarría, 2021)

Muestra	Índice de cristalinidad (%)	Potencial zeta (mV)
PALF	52.30	No se aplicó
Celulosa	59.60	No se aplicó
CNF-SB	36.98	-44.3 ± 6.55
CNF-SB-MF	59.38	-36.4 ± 9.34
CNF-B	53.07	-39.2 ± 4.62
CNF-B-MF	64.40	-30.7 ± 7.95

La remoción de las ligninas y hemicelulosas ocasiona que las muestras blanqueadas tengan un mayor grado de cristalinidad que sus contrapartes no blanqueadas, ya que dichos compuestos se caracterizan por su acomodo aleatorio alrededor de la celulosa. Las señales que son utilizadas para determinar el I_c de las muestras se pueden verificar en los difractogramas, alrededor de $2\theta=15^\circ$ y $2\theta=20^\circ$ características de la celulosa II en el plano reticular [101] (Segal et al., 1959). Se destaca que las muestras sometidas al microfluidizador son las que presentan mayor grado de cristalinidad, CNF-SB-MF con 59.38 % y CNF-B-MF con 64.40 %, dicho comportamiento se ha reportado en la cáscara de banano y el bagazo de la caña de azúcar donde al aumentar la cantidad de pases a través del homogeneizador de alta presión aumentó considerablemente la cristalinidad lo cual parece indicar que las zonas amorfas son susceptibles a desestructurarse si fueron tratadas químicamente con antelación (Saelee et al., 2016; Tibolla et al., 2019). Al usar un procedimiento similar al aplicado en la PALF, pero en madera suave, se reportó una ligera disminución en la cristalinidad, por lo que es importante aclarar que esta prueba no es concluyente y existe la posibilidad de que el acomodo de las cadenas celulósicas dentro del material de partida sea quien promueve la desestructuración de unas zonas por

encima de otras (Tanaka et al., 2012). La presencia de los grupos carboxilatos sobre las fibras ocasiona que estas posean una carga superficial la cual puede ser medida, aproximadamente ya que las partículas no son esféricas, mediante su Z-potencial como se puede ver en la Tabla 3. Se indica que la CNF-B (-44.3mV) tiene más repulsión electrostática entre sus partículas adyacentes. Esto está relacionado con la más alta grado de oxidación del CNF-B ya que tiene un mayor número de grupos carboxilato y por lo tanto la mayor repulsión entre nanofibras (Araya-Chavarría et al., 2022).

La nanofibrilación es un proceso mecánico que permite la desestructuración de fibras en componentes más pequeños como se puede observar en la imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de la Figura 6, donde se presenta como una microfibra se empieza a desenrollar en unas nanofibrilla de 20-40 nm de ancho y a su vez se desprenden otras muchas más delgadas (1-5 nm) de su superficie, esto efecto del tratamiento realizado a las fibras con el microfluidizador.

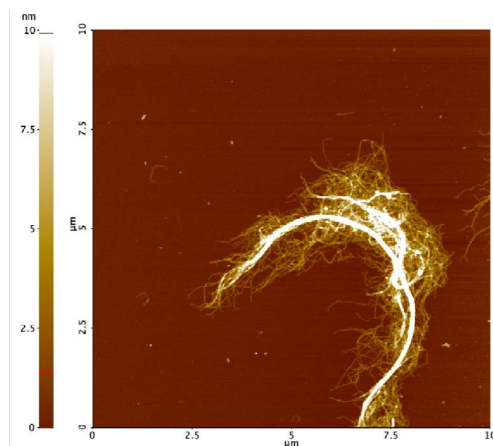


Figura 6. Imagen de $10 \times 10 \mu\text{m}$ en 2D obtenidas por AFM con el modo no contacto de CNF-B-MF (Araya Chavarría, 2021)

En la Figura 7 y la Tabla 4 se puede observar componentes más pequeños y a partir de estas imágenes de AFM se determina la morfología del producto obtenido. De acuerdo con esto, se encontraron diámetros entre 3 nm y 5 nm, lo que demuestra que los tratamientos fueron efectivos en la producción de materiales a nanoescala a partir de fibras PALF. El

CNF-B era más delgado, con diámetros promedio de 15.5 ± 6.1 nm en comparación con el CNF-UB, 47.9 ± 10.4 nm. Los diámetros de CNF-B fueron similares a los de las nanofibras aisladas de cáscaras de plátano (12 a 22 nm) y menores que los de otras estructuras nanométricas derivadas de otras fuentes, como nanofibras de paja de arroz (12 a 35 nm), paja de trigo (15 –35 nm) y bagazo de caña de azúcar (30 nm) (Tibolla et al., 2019).

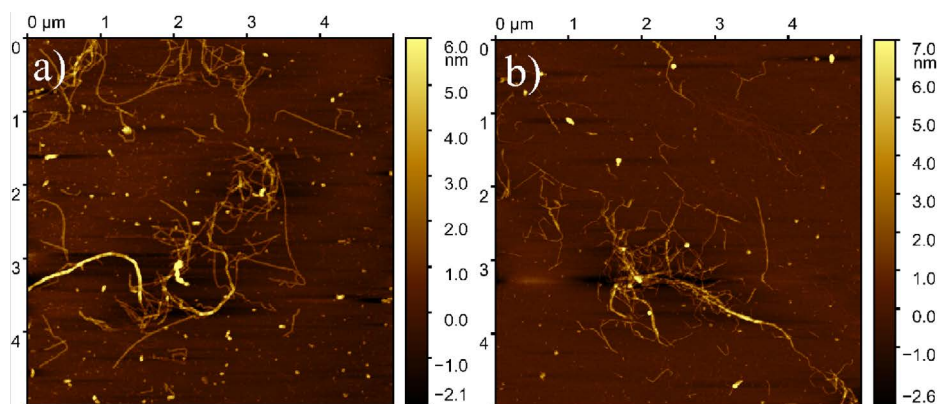


Figura 7. Imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}$ en 2D obtenidas por AFM con el modo no contacto de: a) CNF-B-MF y b) CNF-SB-MF (Araya Chavarría, 2021)

Tabla 4. Dimensiones de las nanofibras obtenidas a partir de PALF (Araya Chavarría, 2021)

Muestra	Tamaño de fibra		Relación de aspecto, L/D
	Longitud, L (μm)	Diámetro, D (nm)	
CNF-B	1.09 ± 0.37	3.2 ± 1.0	337
CNF-SB	1.07 ± 0.32	4.3 ± 1.6	249
CNF-B-MF	0.98 ± 0.31	3.4 ± 1.9	288
CNF-SB-MF	1.13 ± 0.50	5.2 ± 2.0	216

Las propiedades de degradación térmica, se pueden observar en la Figura 8. El punto máximo de descomposición térmica se observa en la curva

de la derivada del termograma (DTG) a 293 °C para PALF; este valor es menor para la celulosa (321 °C), debido a la extracción de hemicelulosa, lignina y pectinas que se degradan a menor temperatura (Wenshuai et al., 2011). En las curvas DTG se pueden observar dos señales a 261 °C y 321 °C para la muestra CNF-B y a 273 °C y 317 °C para la muestra CNF-UB. Estas señales se atribuyen principalmente a la degradación inicial de las unidades de anhdroglucuronato de sodio que se forman durante la oxidación TEMPO, seguida de la descomposición del resto de la celulosa. La última señal DTG en ambos espectros es similar a la termografía de la celulosa. Esto se debe a que el anhdroglucuronato es más inestable térmicamente lo que genera un efecto en cadena haciendo que las unidades de celobiosa se degraden a menor temperatura (Isogai et al., 2011).

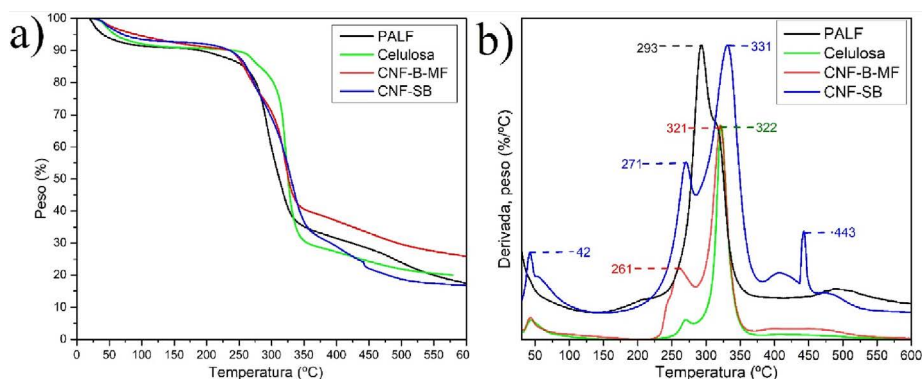


Figura 8. Termogramas TGA (a) y curvas DTG (b) de PALF, celulosa, CNF-B-MF y CNF-SB (Araya Chavarría, 2021)

Conclusiones

Las NFC se obtuvieron a partir de residuos de piña mediante oxidación TEMPO de celulosa blanqueada y sin blanquear seguida de tratamientos mecánicos. Los resultados indicaron que PALF es una fuente adecuada para la obtención de NFC. Las NFC blanqueadas y sin blanquear presentaron características similares, lo que implica que en el proceso de producción es posible reducir la cantidad de químicos blanqueantes y utilizar únicamente el proceso de oxidación TEMPO, ya que solo se utilizarán 0.1

mmol de TEMPO por cada gramo de celulosa. La modificación química con TEMPO facilita la microfibrilación de las fibras de celulosa, reduciendo los pasos que realiza el equipo y reduciendo la energía consumida por el sistema mecánico. Las características encontradas en las nanofibras de celulosa de piña hacen que este nanomaterial pueda tener diversas aplicaciones, como elaboración de materiales compuestos, en forma de capas delgadas recubiertas en películas laminadas para productos genéricos y de vanguardia, también como posibles aditivos o recubrimientos de extremo húmedo para mejorar las propiedades de cartón en la industria del papel y embalaje.

Referencias

- Alemдар, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Biore-source Technology*, 99, 664–1671. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
- Alvarado, P., Quesada, K., Sibaja, R., & Vega, J. (2005). Utilización de las fibras del rastrojo de piña (*Ananas comusus*, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 6(2), 23.
- Araya-Chavarría, K., Rojas, R., Ramírez-Amador, K., Sulbarán-Rangel, B., Rojas, O., & Esquivel-Alfaro, M. (2022). Cellulose Nanofibers as Functional Biomaterial from Pineapple Stubbles via TEMPO Oxidation and Mechanical Process. *Waste and Biomass Valorization*, 13(3), 1749-1758. doi:<https://doi.org/10.1007/s12649-021-01619-3>
- Araya Chavarría, K. (2021). *Nanofibrilación de celulosa extraída a partir del rastrojo de la piña* (*Ananas comusus*). (Licenciatura en Química Industrial), Universidad Nacional Costa Rica.
- Araya, R. (1998). *Utilización del rastrojo de piña (Ananas comusus) para la obtención de pulpa para la producción de papel*. Disponible en: <https://ruie.ucr.ac.cr/catalogo/Record/INII-CEDI-CD-25132/Details>
- Banerjee, S., Ranganathan, V., Patti, A., & Arora, A. (2018). Valorisation of pineapple wastes for food and therapeutic applications. *Trends in Food Science & Technology*, 82, 60-70. doi:<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.024>

- Canapep. (2019). *Estadísticas de la Camara Nacional de Productores y Exportadores de Piña*. Disponible en: <https://canapep.com/estadisticas/>
- Chen, Y., Geng, B., Ru, J., Tong, C., Liu, H., & Chen, J. (2017). Comparative characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and resulting nanopapers from bamboo, softwood, and hardwood pulps. *Cellulose*, 24(11), 4831-4844. doi:<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1478-4>
- Cherian, B. M., Leão, A. L., De Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81, 720-725. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046>
- Coseri, S., Biliuta, G., Zemljč, L. F., Srndovic, J. S., Larsson, P. T., Strnad, S., Kreže, T., Naderi, A., & Lindström, T. (2015). One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate. *RSC Advances*, 5(104), 85889-85897. doi:<https://doi.org/10.1039/C5RA16183E>
- Dufresne, A. (2012). Preparation of microfibrillated cellulose. En *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Berlin, Boston: De Gruyter.
- Hideno, A., Abe, K., Uchimura, H., & Yano, H. (2016). Preparation by combined enzymatic and mechanical treatment and characterization of nanofibrillated cotton fibers. *Cellulose*, 23(6), 3639-3651. doi:<https://doi.org/10.1007/s10570-016-1075-y>
- Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 1. doi:<https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
- Jiang, F., & Hsieh, Y.-L. (2013). Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 32-40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.022>
- Kekäläinen, K., Liimatainen, H., Illikainen, M., Maloney, T. C., & Niinimäki, J. (2014). The role of hornification in the disintegration behaviour of TEMPO-oxidized bleached hardwood fibres in a high-shear homogenizer. *Cellulose*, 21(3), 1163-1174. doi:<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0210-x>
- Lopattananon, N., Panawarangkul, K., Sahakaro, K., & Ellis, B. (2006). Performance of pineapple leaf fiber-natural rubber composites: The

- effect of fiber surface treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 974–1984. doi:<https://doi.org/10.1002/app.24584>
- Mandal, D. D., Singh, G., Majumdar, S., & Chanda, P. (2023). Challenges in developing strategies for the valorization of lignin—a major pollutant of the paper mill industry. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(5), 11119–11140. doi:<https://doi.org/10.1007/s11356-022-24022-4>
- Martone, P. T., Estevez, J. M., Lu, F., Ruel, K., Denny, M. W., Somerville, C., & Ralph, J. (2009). Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture. *Current Biology*, 19, 169–175. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.12.031>
- Moreno, G., Ramirez, K., Esquivel, M., & Jimenez, G. (2017). Isolation and characterization of nanocellulose obtained from industrial crop waste resources by using mild acid hydrolysis. *Journal of Renewable Materials*, 6(4), 1–8. doi:<https://doi.org/10.7569/JRM.2017.634167>
- Nennie, I., & De Boer, H. (2018). *Sustainable Pineapple Costa Rica Market Study*. Disponible en: <https://www.rvo.nl/sites/default/files/2018/06/sustainable-pineapple-costa-rica-market-study.pdf>
- O’Sullivan, A. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4, 173–207. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>
- PROCOMER. (2019). *Exportaciones de Portal Estadístico de Comercio Exterior*. Disponible en: <http://sistemas.procomer.go.cr/estadisticas/inicio.aspx>
- Puls, J. (1997). Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis. *Macromolecular Symposia*, 120(1). doi: <https://doi.org/10.1002/masy.19971200119>
- Rashid, T., Kait, C. F., & Murugesan, T. (2016). A “Fourier Transformed Infrared” Compound Study of Lignin Recovered from a Formic Acid Process. *Procedia Engineering*, 148, 1312–1319. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.547>
- Saelee, K., Yingkamhaeng, N., Nimchua, T., & Sukyai, P. (2016). An environmentally friendly xylanase-assisted pretreatment for cellulose nanofibrils isolation from sugarcane bagasse by high-pressure homogenization. *Industrial Crops and Products*, 82, 149–160. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.064>

- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 6(7). doi:<https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786-794. doi:<https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Tanaka, R., Saito, T., & Isogai, A. (2012). Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(3), 228-234. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016>
- Tibolla, H., Pelissari, F. M., Martins, J. T., Lanzoni, E. M., Vicente, A. A., Menegalli, F. C., & Cunha, R. L. (2019). Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. *Carbohydrate Polymers*, 207, 169-179. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.079>
- Wenshuai, C., Haipeng, Y., Yixing, L., Yunfei, H., Mingxin, Z., & Peng, C. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18(2), 433-442. doi:<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>

Capítulo 8

Aplicación de los hidrogeles del compuesto celulosa – goma de Tara como adsorbentes para la captura de colorantes

Gómez-Maldonado, Diego¹

Ponce Álvarez, Silvia²

Peresin, María Soledad¹

<https://doi.org/10.61728/AE20246099>

¹ Sustainable Bio-Based Materials Laboratory, Forest Products Development Center, College of Forestry, Wildlife and Environment, Auburn University, 602 Duncan Dr., AB 36830 Auburn, USA.

² Grupo de Investigación en Materiales Aplicados, Instituto de Investigación Científica IDIC, Universidad de Lima, Av. Javier Prado Este 4600 Surco, Lima 33, Perú.

Resumen

Existe un interés creciente en el uso de materiales de origen natural para generar materiales adsorbentes que puedan mejorar la calidad del agua mediante la eliminación de contaminantes de origen industrial, como los tintes. En este trabajo, se prepararon esferas compuestas a partir de nanofibrilas de celulosa (CNF) y goma de Tara (TG) mediante su codisolución en un medio alcalino de úrea/ hidróxido sódico seguido de corre regeneración en un medio ácido. Las esferas obtenidas se caracterizaron mediante Infrarrojo con transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), Difracción de Rayos X (XRD), Análisis termogravimétrico (TGA), Análisis elemental (EA), y Microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que la capacidad de adsorción estuvo seguida de mediciones en espectroscopía UV-Visible. Los resultados mostraron que la sustitución de hasta el 40 % de CNF por TG resultó en esferas ligeras con un contenido sólido menor al 54 % que mantenían dimensiones similares. Estas esferas se sometieron a pruebas de adsorción de azul de metileno (MB) con distintas concentraciones de sorbente y contaminante. Se seleccionó el azul de metileno por ser un colorante común utilizado como indicador redox para la tinción de tejidos, pruebas de productos lácteos, microbiología y la industria textil y del cuero. En general, las esferas compuestas de TG-CNF mostraron un mejor rendimiento en la adsorción de colorantes, con un 39,6 % más de captura en comparación con las esferas de celulosa pura. La capacidad máxima de adsorción se calculó en 13,7 mg/g, utilizando una isoterma de adsorción (2-15 ppm) ajustada al modelo de Langmuir.

Introducción

Algunos de los contaminantes más comunes de las aguas residuales son los colorantes (Cai et al., 2017). Muchas de las actividades económicas modernas dependen de ella, tales como la industria textil y del curtido del cuero, la tecnología alimentaria, los fabricantes de papel, la investigación agrícola, las células fotoelectroquímicas y las aplicaciones cosméticas, entre otras (Forgacs et al., 2004; Rahimian y Zarinabadi, 2020). Además, como la mayoría de ellos son solubles en agua, su recuperación o tratamiento eficaz es un reto, convirtiéndolos en un peligro para la salud humana debido a su carcinogénesis (Gürses et al., 2016; Lang, 2009; Shore, 2002). Asimismo, la presencia de estos colorantes en los efluentes industriales tiene un impacto negativo tanto en la flora como en la fauna, incluso cuando están presentes en bajas concentraciones.

Existen varias tecnologías que se utilizan para la remoción de estos contaminantes, tales como el flujo de agua contaminada a través de lodos activados, la fotocatálisis, la oxidación química y la degradación microbiana o enzimática (Forgacs et al., 2004). Sin embargo, la mayoría de ellos han demostrado un menor rendimiento en comparación con la remediación por adsorción. En general, el adsorbente más utilizado es el carbón activado, que ha demostrado una alta capacidad de adsorción de especies orgánicas (Cai et al., 2017; Mahmoud et al., 2013). Sin embargo, es muy caro, difícil de recuperar y puede volverse inestable durante su reutilización, ya que su integridad física disminuye con el tiempo (Mokhtar et al., 2020).

Por lo tanto, el uso de materiales de bajo coste y respetuosos con el medioambiente como adsorbentes en la remediación del agua es una prioridad. Los materiales lignocelulósicos derivados de biomasa y residuos agroforestales son una alternativa atractiva para desarrollar materiales adsorbentes. La tara (*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze) es un arbusto nativo de Perú del que se obtienen productos como la goma de tara, el polvo de tara y los taninos. La goma de tara se utiliza en todo el mundo en la industria alimentaria por su capacidad para modificar las propiedades reológicas de productos como helados, cremas y otros derivados lácteos. La goma de Tara es obtenida mediante la molienda de las semillas luego de haber sido separadas de las vainas, resultando un material relativamente económico que además es biocompatible (Wu et al., 2015).

Tradicionalmente, la goma de tara tiene un peso molecular más bajo (Prado et al., 2005) que otros polisacáridos de uso común, como la celulosa y el quitosano, lo que supone un reto para su uso independiente en el desarrollo de productos. Por el contrario, la celulosa es el polímero natural más abundante, ya que está ampliamente presente en la madera, plantas y algas, y también puede ser sintetizada como subproducto por algunas bacterias y animales (Jonoobi et al., 2015; Klemm et al., 2011), 2011). La celulosa ha ganado atención en el desarrollo de una amplia variedad de hidrogeles y aerogeles dimensionalmente estables con altas áreas superficiales y bajas densidades, los cuales son grandes candidatos para su uso en la purificación del agua y la captura de contaminantes (Long et al., 2018; Qiu y Hu, 2013; Wang et al., 2013; Zhanget al., 2013). Previamente, se han descrito materiales compuestos de celulosa y goma Tara (Ma y Wang, 2016; Ma et al., 2016; Ponce et al., 2020), demostrando el potencial que presenta la combinación de estos dos polímeros naturales.

Si se comparan los diferentes hidrogeles que se pueden conseguir, la forma esférica de las esferas es beneficiosa para la remediación del agua, ya que puede disminuir la contrapresión en condiciones de flujo (Ruan et al., 2018). Además, las estructuras de esferas hechas de celulosa se han aplicado en otros procesos como la liberación controlada de fármacos (Trygg et al., 2015), la cromatografía y el empaquetamiento catalítico para columnas (Luan et al., 2021; Wang et al., 2007), y para la adsorción de metales nobles (Ruan et al., 2016). Sin embargo, para producir estas perlas de celulosa es necesario pretratar la pulpa en disolución con etanol ácido (Gómez-Maldonado et al., 2021a; Trygg y Fardim, 2011) o modificar previamente la celulosa de alto peso molecular, como los linters de algodón (Luan et al., 2021; Trygg et al., 2014). Además, se requieren concentraciones del 4 % o superiores para obtener estructuras de esferas estables (Trygg et al., 2013).

Este trabajo demuestra que se pueden generar esferas de hidrogel a partir de nanofibrilada de celulosa (CNF) utilizando soluciones alcalinas al 1,4 % y que son capaces de remover colorantes del agua. Adicionalmente, las esferas se generaron cuando se combinaron con la goma de tara en diferentes proporciones, mejorando su capacidad de eliminación. Su capacidad para adsorber azul de metileno (MB) se evaluó mediante ensayos in vitro variando las concentraciones de colorante y sorbente y seguido por

espectroscopia UV-Vis. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich para calcular la capacidad máxima de adsorción y las constantes de adsorción.

Experimental

Materiales

Las nanofibras de celulosa blanqueadas (CNF, 1.91 %, pH 6.3) se obtuvieron en el Forest Products Development Center (Auburn University, Auburn, AL) a partir de pulpa blanqueada de una mezcla de maderas, las cuales fueron obtenidas gracias al North American mill. El polvo de goma de Tara (TG) fue proporcionada por MASAC (Molinos Asociados SAC, Perú). La úrea cristalizada fue suministrada de VWR (Radnor, PA, USA). Las perlas de NaOH (97 % de pureza) fueron suministradas por ALFA AESAR (Ward Hill, MA, USA). MB fue obtenido de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). El agua ultrapura fue desionizada y purificada con el sistema nanopuro Thermo Scientific Barnsted (18.2 Ω cm). Todos los pesos utilizados en este artículo están expresados con base en el peso seco.

Producción de las nanofibras de celulosa

La celulosa utilizada en este trabajo fue producida tal como se explicó en un trabajo previo (Gómez-Maldonado et al., 2021b). Resumidamente, la pulpa suspendida al 2 % wt. Fue lavada en condiciones ácidas y alcalinas con el fin de eliminar cualquier residuo de metales u otros contaminantes presentes en la pulpa. Luego, la pulpa neutralizada fue pasado 20 veces por el Supermasscolloider Masuko (MKZA-10-15 J), obteniéndose una suspensión con un 2.8 % de consistencia y un pH de 6.3.

Formación de las esferas de nanofibras de celulosa/Goma de Tara

Para la obtención de las esferas, la suspensión acuosa de nanofibras de celulosa fue utilizada como material de partida para generar una solución al 12 % de úrea – 7 % de NaOH; agua, úrea y NaOH fueron adicionados

para obtener un contenido final de sólido de 1.4% w/v. La suspensión de nanocelulosa utilizada para el contenido sólido fue modificado con el fin de sustituir 10, 30, 40 y 50 % con polvo seco de goma de Tara. La nueva solución fue agitada a -10°C por 1 hora con el fin de permitir que la goma de Tara llegue a estar completamente disuelta y homogénea. Una vez que estuvo disuelta, la solución fue añadida a gotas utilizando una aguja de jeringa 21G 100 (diámetro externo : 0.8192 mm) a un cilindro volumétrico conteniendo ácido nítrico 2 M para que permita la regeneración del material. Finalmente, una vez formadas, las esferas fueron lavadas con repetidos cambios de agua ultrapura hasta que el pH sea neutro.

Caracterización

- Contenido sólido y tamaño: Un total de 5 esferas fueron pesadas sobre unos recipientes de aluminio y secados en un horno de convección a 105°C durante toda la noche. El contenido de humedad fue calculado de acuerdo con la ecuación (1). Esta medida fue realizada por triplicado y se reportaron los valores promedio.

$$MC\% = \frac{masa_{húmeda} - masa_{seca}}{masa_{húmeda}} \quad (1)$$

El tamaño promedio fue obtenido luego de la medida del diámetro de 10 esferas utilizando un vernier.

- Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflectancia Atenuada Total: Las muestras liofilizadas fueron analizadas con el Perkin Elmer Spotlight 400 FT-IR Imaging System, equipado con un accesorio ATR con cristal de diamante/ZnSe. Se realizaron 128 scans con una resolución de 4 cm⁻¹ y los datos fueron procesados con el programa Spectrum 6 Spectroscopy (MA, USA).

- Difracción de Rayos X: Las muestras liofilizadas fueron molidas hasta alcanzar la presentación de polvo y fueron analizadas utilizando el RIGAKU Smartlab modelo SE equipado con una radiación de CuK α ($\lambda=1.541 \text{ \AA}$) a 40 kV y 50 mA para obtener los espectros correspondientes. Las medidas fueron llevadas a cabo a una velocidad de scans de 0.1 s/ paso de 10° a 60° a 10°/min.

- **Análisis Elemental:(AE)** El análisis elemental (CHNS/O) fue llevado a cabo en el Vario MICRO cube, Elemental (Ronkonkoma, NY, USA) con las condiciones de acuerdo con el método ASTM D5373-02.
- **Análisis Termogravimétrico:** Las muestras liofilizadas fueron evaluadas en recipientes de aluminio en el Analizador Termogravimétrico TGA-50 Shimadzu (Kyoto, Japón). Las muestras fueron probadas en un rango de temperatura que va desde la temperatura ambiente (25°C) a 600 °C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20 mL/min. Los termogramas y sus correspondientes primeras derivadas fueron almacenadas utilizando el programa TA-60WS (Kyoto, Japón). Las medidas fueron realizadas por duplicado y el promedio de estas fue reportado.
- **Microscopía Electrónica de Barrido:** Las esferas liofilizadas fueron colocadas sobre soportes de aluminio estándar con cinta de carbono y se sometieron a pulverización catódica con oro durante 60 segundos en un dispositivo de recubrimiento Q150R ESsputter (Hatfield, PA, EE. UU.). Todas las imágenes se registraron con una intensidad de 20 kW y distancias de trabajo de entre 6 y 8 mm en un microscopio electrónico de barrido Zeiss Evo50VP.

Adsorción de azul de metileno

- **Capacidad de Remoción del Colorante:** Para las medidas del efecto de la sustitución de CNF con TG con el fin de mejorar la adsorción del colorante, 20 mL de una solución de azul de metileno con una concentración de 15 mg/L fue colocada en 3 vasos por separado. Cinco esferas (8 mg húmedas) fueron añadidas, con el fin de minimizar el error instrumental. Se extrajeron alícuotas y se analizaron en un espectrofotómetro UV-Visible Genesys 50 de Thermo Scientific (Waltham, MA, EE. UU.) cada 30 minutos durante los primeros 5 minutos y después a las 24 h. La longitud de onda del ensayo fue $\lambda = 664$ nm, y los datos recogidos se ajustaron a una curva estándar que oscilaba entre 0 y 18 mg/L. El porcentaje de eliminación del colorante de la solución se calculó de acuerdo con la Ecuación 2:

$$\text{Remoción del colorante \%} = \frac{[MB]_{\text{inicial}} - [MB]_{\text{final}}}{[MB]_{\text{inicial}}} \times 100\% \quad (2)$$

Los datos obtenidos fueron ajustados al modelo cinético de pseudo-primer orden (Ec. 3) y al modelo cinético de pseudosegundo orden (Ec. 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad, q_e es la adsorción en equilibrio y q_t es la adsorción en cada período de tiempo para las muestras.

Isotermas de Adsorción Para la construcción de las isotermas de adsorción, 200 mg de esferas húmedas fueron colocadas en 10 mL de soluciones de azul de metileno con concentraciones de 2, 5, 8, 10 y 15 ppm y se dejaron en condiciones de oscuridad a temperatura ambiente por 48 horas antes de determinarse la absorbancia de las soluciones. Asimismo, se investigaron las isotermas a concentración constante. Para ello, la masa húmeda de las esferas (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 g) se sumergió en 10 mL de una solución de azul de metileno de 15 ppm, en las mismas condiciones indicadas anteriormente. Todas las mediciones se realizaron por duplicado y se promediaron; en ambos conjuntos de experimentos se utilizó el ajuste de Langmuir y Freundlich. Se seleccionó el modelo de Langmuir (Ec. 5) por ser uno de los ajustes más común, que representan la cantidad máxima de moléculas que pueden adsorberse para formar una monocapa completa que cubriera la superficie (Langmuir, 1918; Mohamed et al., 2015). Asimismo, el modelo de Freundlich (Ec. 6) (Freundlich, 1907) fue seleccionado debido a que es el que mejor explica la adsorción sobre superficies heterogéneas, con variaciones en el calor adsorbido y la formación de multicapas (Adamson y Gast, 1997; Ali, 2012; Lombardo y Thielemans, 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

donde C_e es la concentración del MB en solución, k_L y k_F corresponden a las velocidades cinéticas, q_{max} es el valor máximo de adsorción en el sistema probado.

Discusión y resultados

Formación de las esferas de hidrogel de compuesto

Los hidrogeles en forma de esferas fueron obtenidos a partir de una solución de nanocelulosa alcalina, la cual fue posteriormente goteada en un baño de ácido nítrico para su coagulación. También se pueden obtener las esferas cuando el 50 % del contenido total inicial de la solución es sustituida por goma de Tara. Sin embargo, luego de la sustitución del 40 % se pudo apreciar una clara diferencia en la morfología de las esferas, como resultado de la regeneración de las soluciones se observó que las esferas eran menos opacas para diámetros mayores. Las esferas resultantes con sustituciones mayores al 50 % eran frágiles y duras a la manipulación, lo cual sugiere que la sustitución óptima de la goma de Tara debe ser hasta el 40 %.

Cuando se evaluó el contenido en sólidos, las esferas de nanofibrillas de celulosa pura mostraron un contenido en sólidos del 2.15 ± 0.08 %, que aumentó al 2.72 ± 0.10 % y al 2.95 ± 0.24 % cuando se sustituyó el 10 y el 30 % de la masa inicial por goma de Tara, respectivamente. Este aumento indica que la formación de las esferas ocurre de la misma manera, con la celulosa regenerándose en fibrillas durante la coagulación y la goma de Tara adhiriéndose a la superficie de las fibras formadas mediante enlaces de hidrógeno, aumentando el contenido sólido de la estructura global (Ma et al., 2016). Además, con un mayor contenido de goma de Tara, pueden formarse fases distinguibles y pueden aparecer agregados (Ma et al., 2016).

Sin embargo, cuando se sustituyó el 40 % de CNF, el contenido medio de sólidos descendió repentinamente hasta el 0.98 ± 0.01 %. Por el contrario, al comparar el tamaño de las esferas fabricadas solo con CNF y las fabricadas con un 40 % de TG, los diámetros fueron de 2.8 ± 0.2 mm y 2.6 ± 0.1 mm, respectivamente. Por lo tanto, el cambio en el contenido sólido, junto con la pequeña diferencia en el tamaño, pero con una clara diferencia en el aspecto visual, sugiere que la presencia de goma de Tara como componente estructural afecta a la formación de las esferas, probablemente permitiendo que la goma de Tara actúe como puente entre las nanofibrillas de celulosa como se observa en otros sistemas (López-Sánchez et al., 2015).

Los espectros DRX se presentan en la Fig. 1a, los cuales confirman el proceso de regeneración de las CNF para la formación de las esferas, ya que los picos observados para las esferas de CNF corresponden a la configuración de la celulosa II (Gong et al., 2017). Por otro lado, los espectros de TG no presentan los picos típicos a 16.86° y 21.86° (Ma et al., 2016); en su lugar, se observó un pico diferente presente a 15.4° , el cual podría ser asignado a la presencia de impurezas de otros componentes presentes en el TG que pudieran estar presentes luego de las extracciones. No obstante, el material compuesto muestra claramente las señales de la celulosa II. Además, el nuevo pico observado en los espectros de TG confirma la incorporación de la TG a la estructura de la esfera.

La Figura 1b muestra los espectros de CNF puro, TG puro y las esferas del compuesto generadas con la mejor composición generada, CNF-TG 60:40. En cuanto al espectro de TG, la Figura 1b muestra los espectros de CNF puro y TG puro. Para el espectro de TG, se esperaría ver bandas relacionadas con las unidades de manosa y galactosa. En su lugar, señales típicas de asimetría de los grupos carboxil (1750 cm^{-1}) son claramente observadas, atribuidas a la proteína y otras impurezas lignocelulósicas remanentes en el TG, y confirmadas por el análisis (EA) (Figura 1c). Algunos de estos contenían carboxil como impurezas no parecían haberse regenerado con los polisacáridos, tal como se había demostrado para las impurezas de lignina y tanino, las cuales se despolimerizan en presencia de una solución de urea/NaOH (Liu et al., 2020). Adicionalmente, existe una señal del enlace C-H distintivo con una amplia banda alrededor de

2900 cm^{-1} cuando el TG es comparado con las esferas de CNF pura; lo cual también puede relacionarse con los enlaces H no simétricos en el TG (Mondal et al., 2019). Además, cuando se comparan, hay una clara diferencia en las bandas para las CNF y la TG relacionada a las señales de los anillos C-C y C-O-C, lo cuales se observan en el área de las huellas ($< 1400 \text{ cm}^{-1}$) (Prado et al., 2005).

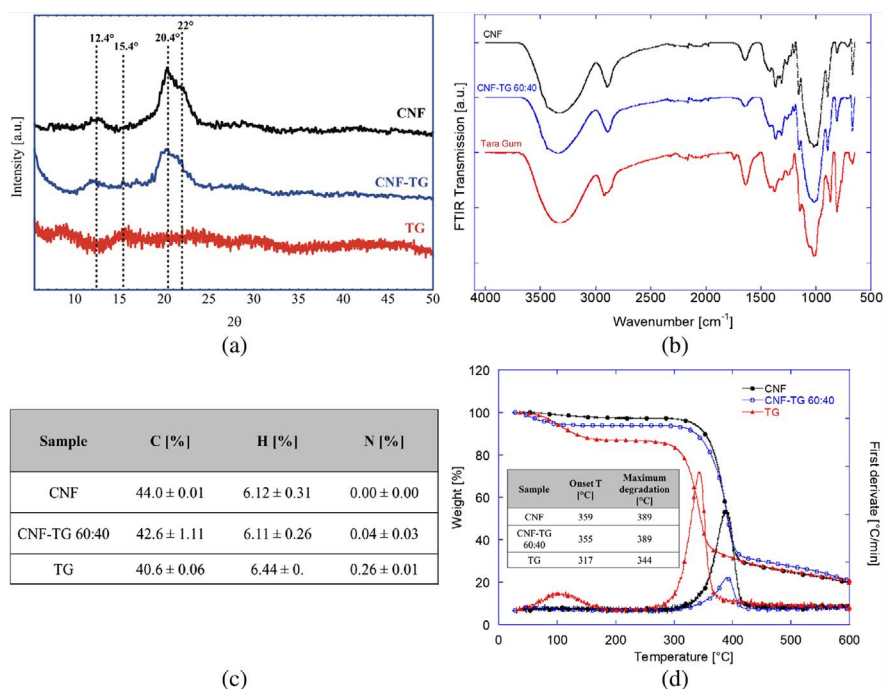


Figura 1. Caracterización de las esferas de CNF, esferas CNF-TG 60:40 y goma de Tara. (a) Espectros DRX de ambas esferas y de la goma de Tara; (b) Espectros FTIR-ATR de ambas esferas y del polvo de goma de Tara; (c) Datos de la composición porcentual de los elementos de las muestras; y (d) Análisis termogravimétrico con los datos extraídos que se muestran en una Tabla

Por el contrario, las diferencias entre las esferas de CNF puras y las esferas del compuesto que contienen un 40 % de goma de tara son menos perceptibles a primera vista. La principal diferencia se observa en 1620 cm^{-1} , ya que la intensidad de la banda se reduce claramente, lo que sugiere una menor adsorción de agua (Fan et al., 2012). Por el contrario, las bandas de

la flexión O-H fuera del plano alrededor de 800 cm^{-1} aumentaron, como prueba de la presencia de TG en las esferas. También se aprecia un ligero cambio en las bandas relacionadas con el estiramiento C-O y C-C (aprox. 1164 a 1005 cm^{-1}), que experimentaron un desplazamiento hipocrómico a medida que aumentaba la presencia de enlaces α . Del mismo modo, en 1466 cm^{-1} , se observó una disminución de la intensidad de la banda cuando se añade TG al CNF, lo que se ha relacionado con la interacción entre estos dos polímeros y la menor libertad de flexión del C-H debido a los enlaces H no convencionales (Chen et al., 2020; Mondal et al., 2019).

La AE (Figura 1c) mostró un aumento del 0.04% de nitrógeno en las esferas del compuesto una vez añadido el TG, lo que redujo el contenido de carbono en un 1.4% con respecto a las esferas de CNF puro. En cuanto a las propiedades térmicas (Figura 1d), la máxima degradación, mostrada por el pico en la primera derivada del gráfico, se observó a $344\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el TG. Mientras tanto, no hubo diferencia entre las esferas de CNF y CNF-TG después de la sustitución, y ambas lo presentaron a $389\text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponden a los valores encontrados en la literatura para la degradación de la celulosa ($380\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Larsson et al., 2013). Sin embargo, el CNF tuvo un pico agudo cuando se observó la primera derivada, mientras que el CNF-TG presentó un hombro antes del máximo, como se observó en una matriz de la goma de Tara reforzada con materiales celulósicos (Ma et al., 2016). Sin embargo, el punto de temperatura en el que comienza la degradación térmica (inicio T) disminuyó $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, de $359\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el CNF a $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el CNF-TG60:40. Este aumento podría estar relacionado con la estructura más porosa y con una estructura menos cristalina formada por la celulosa durante la regeneración debido a la interferencia de la goma de Tara (Prasad et al., 2010), lo que lleva a una degradación más rápida, además de estar más cerca de la temperatura de inicio de la goma de Tara a $317\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La morfología de la superficie de las esferas se observó mediante SEM; las imágenes obtenidas (Figura 2) confirman que la regeneración de las fibras es diferente en presencia de goma Tara. Las esferas de CNF puro (Figura 2a) se regeneran en fibras más anchas con un interior en capas, lo que permite una superficie más lisa y continua. Por otra parte, las esferas del compuesto que contienen TG (Figura 2b) parecen formar fibras más

finas que se entrelazan formando una red de fibras. Se espera que esta estructura similar a una red contribuya a un mejor comportamiento de retención de agua debido al aumento de las estructuras porosas y del área superficial (Cao et al., 2013).

Adsorción del azul de metileno

Se comprobó la eficacia de las esferas con todas las diferentes proporciones de sustitución de TG para la eliminación del azul de metileno. Como era de esperar, el aumento de la concentración de goma Tara en las esferas del compuesto mejoró la capacidad de adsorción del hidrogel, ya que se introdujeron en la estructura más superficie y grupos funcionales (como grupos amino y aldehídos) procedentes de las impurezas del TG. Además, había una diferencia visual perceptible con las esferas que contenían TG, ya que presentaban manchas de color saturado, lo que sugería una mayor presencia de TG en dicha área. Esto también se utilizó como una forma visual para evidenciar la presencia de TG en las esferas del compuesto.

Asimismo, la eliminación del colorante fue similar en los experimentos realizados con las esferas que contenían el 30 y el 40 % de TG. Sin embargo, como el contenido sólido de las esferas era significativamente diferente entre ellas, siendo el 40 % más ligero y, por tanto, con mayor capacidad de adsorción, nos centramos en las esferas CNF-TG 60:40 (Figura 3). Las esferas puras de CNF fueron capaces de eliminar el 6.5 % de una solución de 15 ppm utilizando solo 5 esferas (8.0 mg de peso húmedo, o 0.17 mg de base seca), mientras que en el caso de las esferas del compuesto de CNF-TG 60:40, se eliminó el 9.9 % utilizando el mismo número de esferas (0.08 mg de base seca).

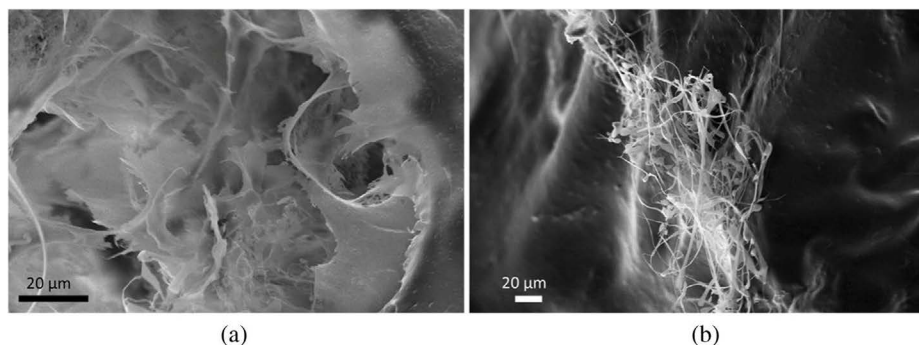


Figura 2. Imágenes SEM de (a) Esferas de CNF y (b) Esferas de CNF-TG 60: 40

Se calculó la pseudocinética para explicar mejor el comportamiento y calcular el equilibrio de adsorción (Tabla 1). El mejor ajuste para ambos sistemas fue la pseudocinética de segundo orden que representa la quimisorción y la adsorción (Liu, 2008). Las esferas derivadas de CNF presentaron una q_e de 62.11 mg/g, mientras que las de CNF-TG 60:40 tuvieron una capacidad de adsorción de 200 mg/g. A pesar de que la eficiencia de eliminación fue inferior al 10 %, la capacidad de adsorción obtenida para las esferas de celulosa pura es comparable con los datos reportados en la literatura existente que utiliza celulosa regenerada como adsorbente (Dai et al., 2021). La adsorción mostrada por las esferas del compuesto en la proporción CNF-TG 60:40 fue superior a la adsorción correspondiente de las perlas de celulosa pura.

Cabe considerar que, aunque se colocara el mismo número de esferas, el contenido de sólidos era significativamente inferior en las perlas que contenían goma Tara. Por lo tanto, se realizaron isothermas de adsorción y experimentos con una concentración constante de azul de metileno y variando la masa de las perlas para comprender mejor este fenómeno.

En el caso de las isothermas (Figura 4), se puede observar que cuando se aumenta la concentración hasta 8 ppm, la adsorción aumenta con una tendencia casi lineal tanto en los sistemas de CNF puro como en los compuestos CNF-TG. La adsorción fue similar en el caso de las isothermas con soluciones de 8 y 10 ppm, ya que son estadísticamente similares. Se observó un aumento de la adsorción al aumentar la concentración de la solución a 10 y 15 ppm. En todas las condiciones, las esferas que conte-

nían goma de Tara presentaron la mayor capacidad de adsorción, incluso cuando ambos sistemas de esferas presentaron un porcentaje de adsorción similar. Los datos obtenidos se ajustaron a un modelo de Langmuir (Tabla 2; Figura 4c). El modelado resultante mostró que la capacidad máxima de adsorción de las esferas de CNF fue de 8.28 mg/g con una constante cinética de 0.14 L/mg. Mientras tanto, las esferas de CNF-TG 60:40 mostraron una adsorción máxima superior de 13.7 mg/g pero con una constante similar de 0.18 L/mg, lo que sugiere un mecanismo de adsorción similar para ambos sistemas (Bartczak et al., 2017; Tran et al., 2013). Sin embargo, el máximo obtenido fue inferior al obtenido con el modelo cinético, mostrando un alto impacto en la capacidad de adsorción dependiendo de la masa de sorbente utilizado. Asimismo, dado que se utilizaron hidrogeles sin secar, las capacidades de adsorción aquí presentadas tienen en cuenta tanto la adsorción en la superficie de la fibra como el intercambio osmótico entre las esferas y el medio.

Cuando se aplicó el ajuste de Freundlich (Tabla 2; Figura 4d), $n > 1$ en ambos casos, lo que sugiere la formación de multicapas en la superficie tras la adsorción del colorante (Kardam et al., 2014; Wang et al., 2018). El comportamiento diferente puede atribuirse a la diferencia de estructura en la superficie de las esferas observadas con SEM y a los diferentes grupos funcionales añadidos con el TG (Figura 2).

Por otro lado, en los experimentos con masa variable (Fig. 5), se observó una respuesta casi lineal para las esferas de CNF hasta 600 mg, después de lo cual la capacidad de adsorción disminuyó. Estos resultados sugieren que podrían ser necesarios tiempos más largos para la saturación de la superficie de las esferas que los observados en los experimentos cinéticos e isotérmicos. En el caso de las esferas de CNF-TG 60:40, no se observó una tendencia clara, pero sí una disminución general de la capacidad de adsorción a medida que se incrementaba la masa del sorbente.

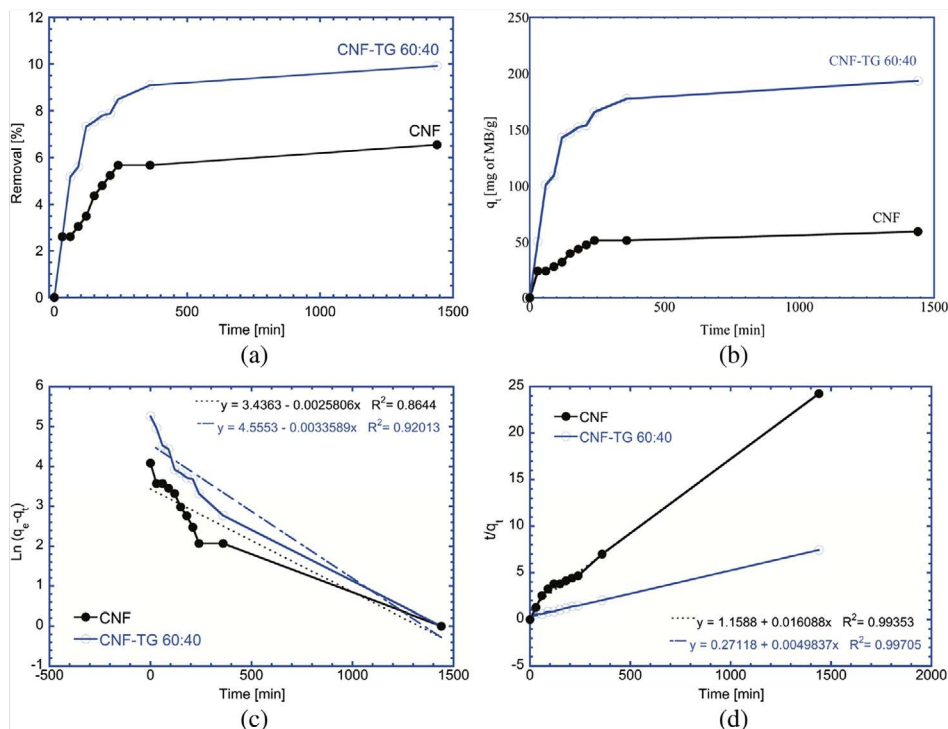


Figura 3. Resultados de los experimentos cinéticos de adsorción de 5 esferas de CNF y esferas CNF-TG 60:40 en una solución de 15 ppm de azul de metileno (MB) correspondiente a la (a) eficiencia de remoción, (b) capacidad de adsorción en mg de colorante por gramo de material, así como también el ajuste del modelo pseudo cinético para (c) pseudo primer orden y (d) pseudo segundo orden

Tabla 1 Parámetros para adsorción de azul de metileno (MB) para las esferas de hidrogel

Sistema de adsorción	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
CNF	31.07	0.0026	0.8644	62.11	0.0002	0.9935
CNF-TG 60:40	95.13	0.0034	0.9201	200.0	0.0001	0.9971

Cuando se compara la eficacia de eliminación (Figura 5b), las esferas de CNF fueron capaces de eliminar alrededor del 60 % del colorante azul de metileno, las cuales fueron un 10 % más que las esferas de CNF-TG. Esto es relevante, ya que la eficacia de eliminación es comparable entre ambos tipos de esferas, incluso cuando las esferas que contienen goma Tara tienen un 54 % menos de masa seca en la estructura. Otra observación importante es que cuando se analiza el ajuste exponencial del porcentaje de adsorción, ambos sistemas mostraron tendencias similares, ambos con coeficientes de correlación (R) de 0.92. Estas líneas de tendencia estaban sesgadas principalmente por la capacidad de remoción de los últimos puntos 0.6 a 0.8 g para las CNF y entre 0.7-0.8 g para CNF-TG 60:40, que parecen estar cerca de la capacidad de saturación en ambos sistemas.

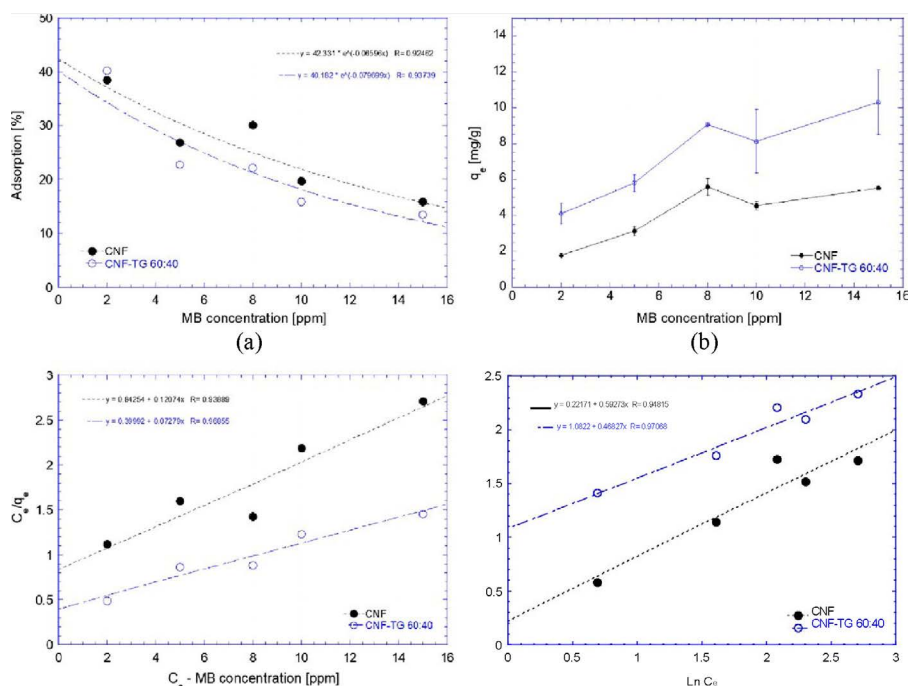


Figura 4. (a) Capacidad de adsorción y (b) porcentaje de remoción de las esferas de CNF y CNF-TG 60:40 obtenidas a una masa constante (200 mg húmedos) para la isoterma en soluciones con 2, 5, 8, 10 y 15 ppm de azul de metileno; (c) ajuste del modelo de Langmuir para los datos, (d) ajuste para el modelo de Freundlich

Tabla 2. *Parámetros para los modelos de las isotermas para la adsorción de azul de metileno con esferas de CNF y CNF-TG 60:40*

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	n	k_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2
CNF	8.28	0.14	0.93	1.68	4.51	0.94
CNF-TG 60:40	13.7	0.18	0.96	2.13	0.92	0.97

Como era de esperar, las interacciones entre las esferas y el azul de metileno aumentaron al incrementar el contenido de goma de Tara presente en las esferas del compósito. Esto está relacionado con el aumento de grupos funcionales en la goma de Tara, que pueden interactuar mediante interacciones electrostáticas con los grupos catiónicos del azul de metileno (El Qada et al., 2006). Además, el uso de celulosa regenerada también proporciona a la celulosa una superficie plana (110) que es hidrófoba (Yamane et al., 2006); esta superficie también impulsaría la interacción con las moléculas hidrófobas de los contaminantes (Lombardo y Thielemans, 2019).

Asimismo, como demuestran el ajuste de Freundlich y la observación visual, el colorante se agrega a la superficie de la fibra, mientras que también queda atrapado en la fase hidrogel-líquida. Esta última es inducida por una diferencia de concentración entre el agua atrapada en la estructura de las esferas y el agua presente en el medio exterior.

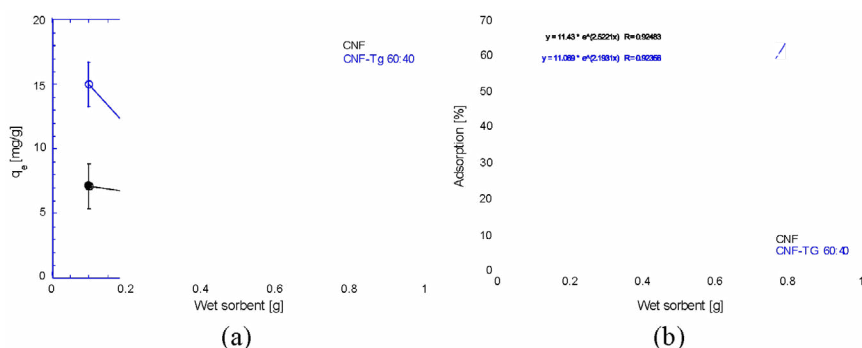


Figura 5. (a) *Capacidad de adsorción y (b) porcentaje de remoción utilizando los datos de las isotermas variando la cantidad de adsorbente – esferas de CNF y CNF-TG 60:40– desde 0.1 a 0.8 g en soluciones con 15 ppm de azul de metileno*

Además, el bajo contenido en sólidos del CNF-TG 60:40 no impidió que se formara la estructura y su rendimiento fue similar al de las esferas de CNF puro. Con solo 8 mg de masa húmeda se consiguió eliminar alrededor del 50 % del colorante de 15 ppm. Esto abre la posibilidad de generar adsorbentes para el tratamiento del agua utilizando hasta un 40 % de carbohidratos alternativos de bajo coste.

Conclusiones

En este trabajo, hemos sido capaces de generar esferas de celulosa a partir de nanofibrilas de celulosa, en lugar de la tradicional pulpa de molino tratada, diversificando las materias primas al utilizar fuentes alternativas como subproductos de otras operaciones agroindustriales (Gómez-Maldonado et al., 2020). Además, se demostró que hasta un 40 % de la celulosa puede ser sustituida por otros carbohidratos (por ejemplo, goma de Tara).

Cuando se probaron las esferas para adsorber colorantes que comúnmente son desechados, como el azul de metileno, se observó que las esferas que contenían goma de Tara habían mejorado la adsorción en un 39.6 % en los experimentos isotérmicos. Además, cuando se varió la concentración de sorbente, esta mejora del 38 % se mantuvo, lo que sugiere que el mejor rendimiento se mantendrá independientemente de las condiciones.

Por lo tanto, este trabajo demostró que se pueden generar absorbentes innovadores para el tratamiento del agua utilizando diversos materiales lignocelulósicos, aprovechando no solo las nanofibrillas de celulosa, sino también las gomas utilizadas hoy en día para productos de gama baja. Además, el uso de la goma de Tara también podría reducir el precio de los adsorbentes a base de celulosa, ya que las gomas tienen un coste de producción más bajo y, al mismo tiempo, están muy disponibles. Por lo tanto, la sustitución de un alto porcentaje de la masa sólida por estas gomas resultará en una alternativa más barata para el tratamiento del agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al The Bioenergy Center of Auburn University el acceso a su analizador termogravimétrico.

Financiamiento

Este trabajo ha sido financiado por la National Science Foundation CAREER (premio 2119809) a través del programa BMAT de la División de Investigación de Materiales y el programa EPSCoR. También se ha contado con el apoyo del Instituto Nacional de Alimentación y Agricultura del USDA, el programa Hatch (ALA013-17003) y el programa McIntire-Stennis (1022526). Se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Ciencias Forestales y de la Fauna Silvestre de la Universidad de Auburn para la realización de este trabajo. Los autores también desean agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica Prociencia, a través del proyecto no.09-2020-FONDECYT-BM y al Instituto de Investigación Científica (IDIC) de la Universidad de Lima por su apoyo financiero para la estadía de investigación.

Referencias

- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces* (6th ed.). Wiley-Interscience publication.
- Ali, I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112, 5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
- Bartczak, P., Klapiszewski, Ł, Wysokowski, M., et al. (2017). Treatment of model solutions and wastewater containing selected hazardous metal ions using a chitin/lignin hybrid material as an effective sorbent. *Journal of Environmental Management*, 204, 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.059>
- Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., et al. (2017). An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 15882–15904. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9003-8>
- Cao, X., Wang, X., Ding, B., Yu, J., & Sun, G. (2013). Novel spider-web-like nanoporous network based on jute cellulose nanowhiskers. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 2041–2047. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.085>

- Chen, Y., Xu, L., Wang, Y., et al. (2020). Characterization and functional properties of a pectin/tara gum based edible film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu. *Food Chemistry*, 325, 126964. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126964>
- Dai, H., Chen, Y., Ma, L., et al. (2021). Direct regeneration of hydrogels based on lemon peel and its isolated microcrystalline cellulose: Characterization and application for methylene blue adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 191, 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.063>
- El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2006). Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.015>
- Fan, M., Dai, D., & Huang, B. (2012). *Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. Fourier Transform – Materials Analysis*. <https://doi.org/10.5772/35482>
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Phys Chemie*, 57U, 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Gomez-Maldonado, D., Filpponen, I., Johansson, L. S., et al. (2021a). Environmentally dependent adsorption of 2,4-dichlorophenol on cellulose-chitosan self-assembled composites. *Biopolymers*. <https://doi.org/10.1002/bip.23434>
- Gómez-Maldonado D., Hernández-Guerrero M., López-Simeon R., et al. (2020). Lignocellulosic-derived nanostructures from latin american natural resources: Extraction, preparation, and applications. In: *Lignocellulosis*. Elsevier, pp 91–115
- Gong, J., Li, J., Xu, J., et al. (2017). Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Advances*, 7, 33486–33493. <https://doi.org/10.1039/c7ra06222b>
- Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses MS (2016) Classification of dye and pigments. In: *Dyes and pigments*. Springer, pp 31–45

- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., et al. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: *A review. Cellulose*, 22, 935–969. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
- Kardam, A., Raj, K. R., Srivastava, S., & Srivastava, M. M. (2014). Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 385–393. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0634-2>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., et al. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie, International Edition*, 50, 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Lang, A. R. (2009). *Dyes and pigments: new research*. Nova Science Publishers.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Larsson, E., Sanchez, C. C., Porsch, C., et al. (2013). Thermoresponsive nanofibrillated cellulose by polyelectrolyte adsorption. *European Polymer Journal*, 49, 2689–2696. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.023>
- Liu, Y. (2008). New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320, 275–278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.032>
- Liu, J., Wang, L., Li, J., et al. (2020). Degradation mechanism of Acacia mangium tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 98, 102556. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102556>
- Lombardo, S., & Thielemans, W. (2019). Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces. *Cellulose*, 26, 249–279. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02239-2>
- Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers (base)*, 8, 1–28. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>
- Lopez-Sanchez, P., Schuster, E., Wang, D., et al. (2015). Diffusion of macromolecules in self-assembled cellulose/hemicellulose hydrogels. *Soft Matter*, 11, 4002–4010. <https://doi.org/10.1039/c5sm00103j>

- Luan, Q., Zhang, H., Lei, Y., et al. (2021). Microporous regenerated cellulose-based macrogels for covalent immobilization of enzymes. *Cellulose*, 28, 5735–5744. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03887-7>
- Ma, Q., & Wang, L. (2016). Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins. *Sensors Actuators, B Chem*, 235, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.107>
- Ma, Q., Hu, D., & Wang, L. (2016). Preparation and physical properties of tara gum film reinforced with cellulose nanocrystals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 606–612. <https://doi.org/10.1016/j.ij-bio-mac.2016.01.104>
- Mahmoud, H. R., El-Molla, S. A., & Saif, M. (2013). Improvement of physicochemical properties of Fe₂O₃/MgO nanomaterials by hydrothermal treatment for dye removal from industrial wastewater. *Powder Technology*, 249, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.08.021>
- Mohammed, N., Grishkewich, N., Berry, R. M., & Tam, K. C. (2015). Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. *Cellulose*, 22, 3725–3738. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>
- Mokhtar, A., Abdelkrim, S., Djelad, A., et al. (2020). Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiitechitosan composite beads. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115399. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115399>
- Mondal, H., Karmakar, M., Chattopadhyay, P. K., & Singha, N. R. (2019). Starch-g-tetrapolymer hydrogel via in situ attached monomers for removals of Bi(III) and/or Hg(II) and dye(s): RSM-based optimization. *Carbohydrate Polymers*, 213, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.035>
- Ponce, S., Chavarria, M., Norabuena, F., et al. (2020). Cellulose microfibrils obtained from agro-industrial tara waste for dye adsorption in water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231,. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04889-0>
- Prado, B. M., Kim, S., Özen, B. F., & Mauer, L. J. (2005). Differentiation of carbohydrate gums and mixtures using fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53, 2823–2829. <https://doi.org/10.1021/jf0485537>

- Prasad, K., Mine, S., Kaneko, Y., & Kadokawa, J. I. (2010). Preparation of cellulose-based ionic porous material compatibilized with polymeric ionic liquid. *Polymer Bulletin*, 64, 341–349. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0144-x>
- Qiu, X., & Hu, S. (2013). “Smart” materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications. *Materials (basel)*, 6, 738–781. <https://doi.org/10.3390/ma6030738>
- Rahimian, R., & Zarinabadi, S. (2020). A review of studies on the removal of methylene blue dye from industrial wastewater using activated carbon adsorbents made from almond bark. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 3, 251–268.
- Ruan, C., Strømme, M., & Lindh, J. (2016). A green and simple method for preparation of an efficient palladium adsorbent based on cysteine functionalized 2,3-dialdehyde cellulose. *Cellulose*, 23, 2627–2638. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0976-0>
- Ruan, C. Q., Strømme, M., & Lindh, J. (2018). Preparation of porous 2,3-dialdehyde cellulose beads crosslinked with chitosan and their application in adsorption of Congo red dye. *Carbohydrate Polymers*, 181, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.072>
- Shore, J. (2002). *Colorants and auxiliaries : organic chemistry and application properties*. Society of Dyers and Colourists.
- Tran, C. D., Duri, S., Delneri, A., & Franko, M. (2013). Chitosan-cellulose composite materials : Preparation, characterization and application for removal of microcystin. *Journal of Hazardous Materials*, 253, 355–366.
- Trygg, J., & Fardim, P. (2011). Enhancement of cellulose dissolution in water-based solvent via ethanol-hydrochloric acid pretreatment. *Cellulose*, 18, 987–994. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9550-y>
- Trygg, J., Fardim, P., Gericke, M., et al. (2013). Physicochemical design of the morphology and ultrastructure of cellulose beads. *Carbohydrate Polymers*, 93, 291–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.085>
- Trygg, J., Yildir, E., Kolakovic, R., et al. (2014). Anionic cellulose beads for drug encapsulation and release. *Cellulose*, 21, 1945–1955. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0253-z>
- Trygg, J., Yildir, E., Kolakovic, R., et al. (2015). Solid-state properties and controlled release of ranitidine hydrochloride from tailored oxidised

- cellulose beads. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300, 210–217. <https://doi.org/10.1002/mame.201400175>
- Wang, D. M., Hao, G., Shi, Q. H., & Sun, Y. (2007). Fabrication and characterization of superporous cellulose bead for high-speed protein chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1146, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.089>
- Wang, J., Wei, L., Ma, Y., et al. (2013). Collagen/cellulose hydrogel beads reconstituted from ionic liquid solution for Cu(II) adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 98, 736–743. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.001>
- Wang, X., Jiang, C., Hou, B., et al. (2018). Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes. *Chemosphere*, 206, 587–596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.183>
- Wu, Y., Ding, W., Jia, L., & He, Q. (2015). The rheological properties of tara gum (*Caesalpinia spinosa*). *Food Chemistry*, 168, 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.083>
- Yamane, C., Aoyagi, T., Ago, M., Sato, K., Okajima, K., & Takahashi, T. (2006). Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy. *Polymer Journal*, 38, 819–826. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2005187>
- Zhang, L., Zhou, J., & Zhang, L. (2013). Structure and properties of β -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 94, 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.077>

Celulosa micro/nano fibrilar utilizando ácido oxálico. Interacción con complejos de polielectrolitos y fibras celulósicas

Gabriela A. Bastida^{1,2}

Roberto J. Aguado²

Marc Delgado-Aguilar²

Quim Tarrés²

Miguel Á. Zanuttini¹

María V. Galván¹

<https://doi.org/10.61728/AE20246105>

¹ Instituto de Tecnología Celulósica, UNL, Santa Fe, Argentina.

² Grupo de Investigación LEPAMAPPRODIS, UdG, Girona, España.

Resumen

La nanocelulosa, derivada de fuentes renovables como fibras de madera y plantas, ha emergido como un material de gran interés en la investigación contemporánea. Su estudio experimenta un crecimiento exponencial debido a sus notables propiedades. En este marco, el presente capítulo se centra en explorar el proceso de obtención de celulosa micro/nano fibrilar (Ox-CMNF) mediante diversos tratamientos con ácido oxálico, evaluando la influencia de variables claves en dicho proceso. La variación de la presión en el homogeneizador y la concentración de ácido oxálico se ha examinado como factores determinantes para obtener Ox-CMNF con características específicas. Este análisis detallado proporciona una comprensión más profunda de cómo ajustar las condiciones del proceso para obtener resultados óptimos en términos de tamaño, forma y propiedades de las fibras de nanocelulosa. Adicionalmente, se analiza la interacción de las Ox-CMNF con un complejo natural de polielectrolito catiónico (PEC) basado en xilano y quitosano. Se estudiaron los mecanismos de floculación de suspensiones de las Ox-CMNF con un PEC en condiciones dinámicas midiendo la viscosidad, mientras que la floculación en condiciones estáticas se examinó por mediciones del punto gel, determinación del tamaño promedio de flóculo y análisis de potencial ζ . Este estudio permite evaluar el punto de máxima floculación de las Ox-CMNF, las interacciones como tal y, además, proporciona información valiosa sobre la posible aplicación de estos materiales en la fabricación de papel reciclado. En este contexto, se determinó la eficiencia del PEC para retener diferentes Ox-CMNF durante la formación del papel y cómo influye el sistema sobre las propiedades del papel de fibra reciclada sin blanquear. Una mejora simultánea en la capacidad de drenaje y las propiedades mecánicas hace que el sistema PEC/CMNF propuesto sea una solución prometedora para la producción de papel de embalaje. La investigación demuestra la versatilidad y las oportunidades de la nanocelulosa, por un lado, como un material aislado,

pero también en su interacción con otros compuestos, abriendo la puerta a potenciales aplicaciones innovadoras en diversos campos.

Introducción

La conciencia ambiental y la necesidad de dar respuestas sostenibles a la industria lleva a promover el desarrollo de nuevos materiales biodegradables obtenidos a partir de fuentes renovables. En ese contexto, la celulosa es el polímero natural más abundante que puede aportar soluciones racionales a estos problemas y la posibilidad de obtener un material a escala nanométrica con destacadas propiedades intrínsecas que hacen de las nanofibras de celulosa su destacada popularidad. Entre sus propiedades, se destacan su alta resistencia a la tracción y rigidez, bajo peso, renovabilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad (Siró y Plackett, 2010; Habibi y col., 2010; Xie y col., 2018). En consecuencia, las celulosas nanofibrilares (CNF) se pueden utilizar en varias aplicaciones, como refuerzo en biocompuestos (Sarr y Kosaka, 2023) aplicaciones biomédicas (Pandey, 2021), aerogeles (Abdul Khalil y col., 2020), membranas (Soni y col., 2020) y como agente de resistencia en la fabricación de papel (Hu y col., 2021).

Como ya se ha discutido previamente, las CNF suelen prepararse aplicando un intenso tratamiento mecánico, en el que las fibras se someten a grandes fuerzas de cizallamiento que fibrilan y liberan microfibrillas. Los tratamientos mecánicos más comunes incluyen pasos repetidos en homogeneizadores de alta presión (Ang y col., 2019), microfluidizadores (Ferrer y col., 2012), molinos coloidales (Ehman y col., 2020), extrusión de doble tornillo (Ho y col., 2015) y ultrasonificación de alta intensidad (Chen y col., 2020). No obstante, también se puede aplicar un pretratamiento mecánico, químico o enzimático de las fibras para separarlas parcialmente y evitar obstrucciones, así como para reducir el consumo de energía en el homogeneizador (Xie y col., 2014; Tarrés y col., 2020). Entre los pretratamientos mecánicos, se encontró que el refinado, empleando en el laboratorio por ejemplo el molino PFI, producen una alta fibrilación interna, lo que facilita el tratamiento mecánico posterior (Ang y col., 2019). La homogeneización ultra-turrax también se puede utilizar como pretratamiento mecánico para

mejorar los rendimientos de la nanofibrilación y su dispersabilidad (Eyholzer y col., 2010; Melo y col., 2020).

Obtención de celulosa micro/nano fibrilar (Ox-CMNF) tratadas con ácido oxálico

El pretratamiento químico más utilizado para obtener CNF altamente fibriladas es la oxidación mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) (Saito y col., 2006; Besbes y col., 2011; Mishra y col., 2012). Sin embargo, este reactivo presenta el inconveniente de su elevado costo. Pese a los valiosos esfuerzos por reducir los reactivos y reutilizarlos (Sanchez-Salvador y col., 2021), en la práctica aún no se ha logrado y su eliminación genera preocupación medioambiental.

Por lo tanto, merece la pena analizar la aplicación de otros pretratamientos químicos diferentes al TEMPO. Una alternativa posible es el uso de ácidos dicarboxílicos orgánicos, como es el caso del ácido oxálico. El tratamiento con este reactivo produce carboxilación mediante esterificación de Fischer-Speier entre un grupo carboxílico del ácido oxálico y un grupo hidroxilo en la superficie accesible de la celulosa (Figura 1) (Chen y col., 2016). Además, por la acidez del medio, se produce una hidrólisis y despolimerización parcial de la celulosa.

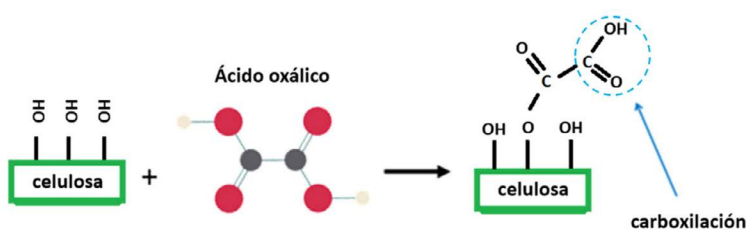


Figura 1. Representación esquemática de la Carboxilación de la celulosa mediante esterificación de Fischer-Speier

El ácido oxálico posee algunas ventajas: es económico y debido a su baja solubilidad a temperatura ambiente se puede, en parte, recuperar por cristalización y la corrosión en los equipos es controlable. Chirayil y col. (2014) fueron de los primeros en obtener nanocelulosa a partir de una planta de

helicteres isora utilizando ácido oxálico al 10 % en una autoclave bajo presión de 25 psi por 15 min. El proceso se realizó 8 veces, y luego, las fibras se pasaron por un homogeneizador. Se obtuvieron nanocelulosas con un rendimiento del 48 % y exhibieron una buena cristalinidad, gran superficie y estabilidad térmica mejorada.

El trabajo de Henschen y col. (2019) describe el uso de ácido oxálico dihidratado fundido altamente concentrado para la producción de nanocelulosa a partir de su oxalato. Como resultado de la reacción se originó simultáneamente esterificación e hidrólisis ácida obteniéndose un material muy cargado y con elevado rendimiento e índice de cristalinidad. Además, las dimensiones de las partículas obtenidas eran muy diferentes y se asemejan tanto a CNF como a nanocristales de celulosa (CNC). Esta distribución de tamaños hace de las nanopartículas preparadas, una alternativa para aplicaciones donde la longitud de las CNF puede generar problemas de viscosidad o las CNC pueden tapar los filtros.

Posteriormente, Chen y col. (2016) obtuvieron CNF utilizando ácido oxálico a diferentes concentraciones (50 % - 70 %p/p), temperaturas (90 -120 °C) y tiempos de reacción (30-240 min). Las CNF mostraron una alta estabilidad térmica y una alta relación de aspecto, lo que sugiere que podrían usarse como un componente de refuerzo en biocompuestos para diferentes aplicaciones.

Nuestro grupo de trabajo analizó y caracterizó la obtención de diferentes Ox-CMNF partiendo de una pulpa blanqueada de eucaliptus, la cual se le realizó un pretratamiento mecánico utilizando un refino PFI a 10 000 revoluciones. Luego, se aplicó un pretratamiento químico con ácido oxálico utilizando dos concentraciones: 25 % y 50 %(p/p) (Bastida y col. 2022). Esta reacción química se llevó a cabo en un reactor a 90 °C por 60 min, bajo agitación constante. Finalmente, se pasó 5 veces por un homogeneizador presurizado a diferentes presiones: 300, 600 y 900 bar. La Figura 2 muestra las distintas etapas de obtención de las CMNF.

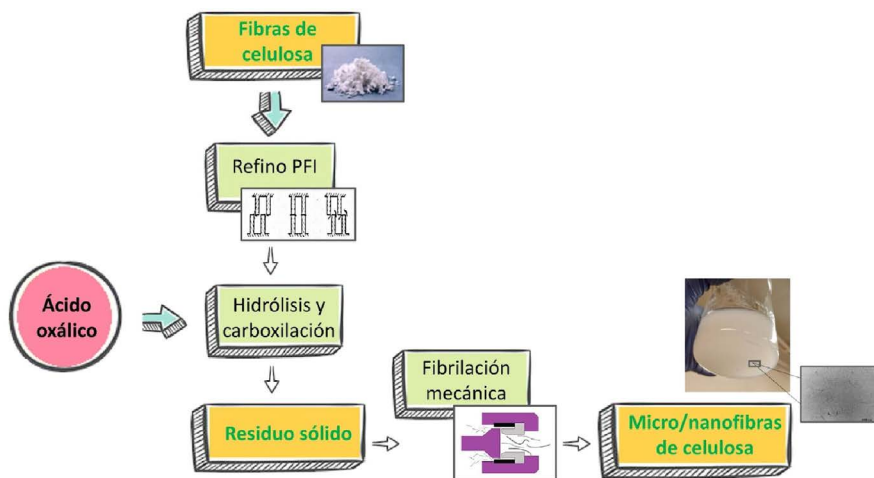


Figura 2: Esquema de las etapas en el proceso de obtención de celulosa micro/nanofibrilar pretratadas con ácido oxálico (Ox-CMNF)

De esta manera, se obtuvieron Ox-CMNF de diferentes características. La Tabla 1 muestra la identificación de las diferentes Ox-CMNF obtenidas.

Tabla 1. Identificación de las Ox-CMNF obtenidas

Identificación de las Ox-CMNF	Refino PFI (revoluciones)	Concentración de ácido oxálico (% p/p)	Homogeneizador presurizado (bar)
Ox-CMNF _{25,300}	10 000	25	300
Ox-CMNF _{25,600}	10 000	25	600
Ox-CMNF _{25,900}	10 000	25	900
Ox-CMNF _{50,300}	10 000	50	300
Ox-CMNF _{50,600}	10 000	50	600
Ox-CMNF _{50,900}	10 000	50	900

Usualmente, los pretratamientos químicos diferentes al TEMPO o la ausencia de pretratamiento químico dan lugar a dos fracciones: la celulosa nanofibrilar (CNF) y la celulosa microfibrilar (CMF). Dependiendo de la

aplicación considerada, una de estas fracciones puede resultar más útil que la otra y variando la intensidad de los tratamientos se puede diseñar un material con determinadas propiedades, según su rendimiento de nanofibrilación y su carga superficial. El tratamiento con ácido oxálico resulta flexible en este sentido.

El efecto químico buscado en el pretratamiento químico con ácido oxálico se comprobó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) donde se constató la presencia de un pico característico a 1735 cm^{-1} correspondiente a la banda de estiramiento vibratorio del éster $\text{C}=\text{O}$. Este pico está ausente en el espectro de la celulosa sin tratar, y se intensifica cuando se duplica la concentración del ácido oxálico, confirmando la esterificación de Fischer-Speier (Figura 3).

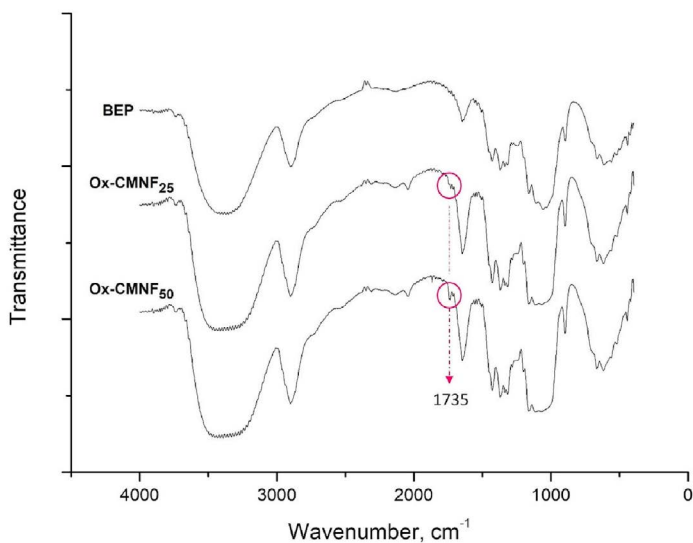


Figura 3. Espectros de FTIR de la pulpa blanqueada de eucaliptus (BEP) y las Ox-CMNF tratadas con 25 % (p/p) y 50 % (p/p) de ácido oxálico

Efecto de la presión en el homogeneizador presurizado

En la obtención de las Ox-CMNF uno de los costos más importantes es el consumo de energía por el uso del homogeneizador presurizado. Por lo tanto, la presión máxima utilizada es una variable por considerar. Es de esperar que mientras más presión se aplique, el rendimiento de la nanofibrilación aumente. Sin embargo, es importante destacar que la morfología de las Ox-CMNF también pueden cambiar.

Una característica importante a determinar en la suspensión de Ox-CMNF es el porcentaje de CNF y de CMF. Esto se puede determinar por medidas de rendimiento de nanofibrilación determinadas por gravimetría. Donde primero se realiza una centrifugación de la suspensión, y luego se determina el peso del precipitado. Otra forma de determinar el nivel de nanofibrilación es a través de medidas de transmitancia de las suspensiones. Un aumento de la transmitancia indica una reducción en el contenido de fibra residual y mayor contenido de nanofibras ópticamente inactivas (mayor rendimiento de nanofibrilación) en las suspensiones de Ox-CMNF. Se ha informado que la transmitancia de la suspensión es un indicador del rendimiento de la nanofibrilación, encontrado buenas correlaciones entre ambos parámetros, principalmente debido a la baja capacidad de dispersión de la luz de las fibras nanométricas (Serra-Parareda y col., 2021; Xu y col., 2016).

Se realizaron estas determinaciones para todas las Ox-CMNF obtenidas según Tabla 1. Los resultados se muestran en la Figura 4a. Como es de esperar, tanto la transmitancia como el rendimiento de la nanofibrilación mejoran al aumentar la severidad del tratamiento con ácido oxálico y al aumentar la presión de la homogeneización. En el caso del tratamiento con ácido oxálico, el aumento en el rendimiento de la nanofibrilación y la transmitancia es atribuible a la mayor presencia de grupos carboxílicos en la celulosa, que producen fuerzas repulsivas. Estas facilitan la desfibrilación de la celulosa durante el proceso mecánico (Xu y col., 2016). De hecho, el rendimiento de la nanofibrilación aumentó considerablemente cuando se duplicó la concentración de ácido oxálico e incrementó de manera logarítmica al incrementar la presión de 300, a 600 y 900 Bar, respectivamente. Esto revela la alta influencia de la concentración de ácido oxálico sobre las

características resultantes de las suspensiones de Ox-CMNF y el marcado efecto de la presión en la desestructuración fibrilar. Además, la transmitancia de las suspensiones aumentó con el rendimiento de la nanofibrilación, siguiendo en ambos casos (25 % y 50 % (p/p) de ácido oxálico) una tendencia lineal a medida que aumentaba la presión en el homogeneizador.

Por otro lado, la Figura 4b muestra el consumo de energía del homogeneizador en función del rendimiento de la nanofibrilación. Como era de esperar, el consumo de energía aumentó al aumentar la presión del homogeneizador. Además, a presión constante en el homogeneizador, el consumo de energía disminuyó ligeramente con la concentración de ácido oxálico. Sorprendentemente, las diferencias en el consumo de energía entre los dos tratamientos con ácido oxálico no fueron significativas, mientras que tanto la transmitancia como el rendimiento de la nanofibrilación mejoraron notablemente.

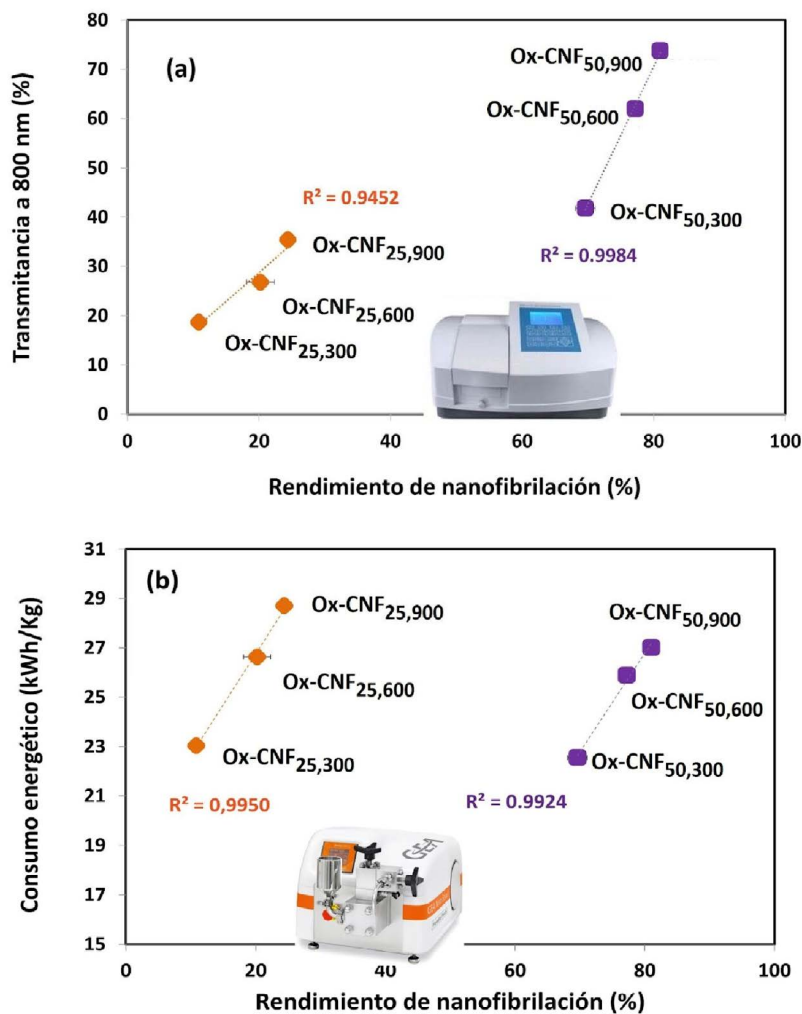


Figura 4. Transmitancia de la suspensión de las Ox-CMNF (a) y consumo de energía de homogeneizador (b) en función del rendimiento de nanofibrilación para dos niveles de concentración de ácido oxálico (25 % y 50 % p/p) en el tratamiento químico y tres niveles de presión en la homogeneización (300, 600 y 900 bar) [24]

Otra característica importante es la morfología de las Ox-CMNF, ya que su tamaño y forma nos podrían indicar que uso potencial podrían tener. La morfología se puede analizar por distintas microscopías como, por

ejemplo: por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En general, se puede observar que el diámetro de las CNF se puede medir fácilmente, pero su longitud y su relación de aspecto es más difícil, debido a los entrelazamientos de nanofibras que no permiten determinar el inicio y el final de estas (Zhang y col., 2012). El mecanismo mediante el cual se llevan a cabo las transformaciones fisicoquímicas durante el proceso de obtención de celulosa micro y nanofibrilar a partir de un pretratamiento químico con ácido oxálico puede describirse, en parte, en la Figura 5. Esta imagen revela el estado intermedio de la fibrilación, donde se observan cintas que provienen de la estructura de las paredes de las fibras naturales parcialmente delaminadas. Permite ver en retrospectiva cómo, en la naturaleza, se forman las paredes de los materiales lignocelulósicos, con un crecimiento en capas. Forgacs (1969) analizó el fundamento del pulpado mecánico, particularmente el pulpado mecánico de piedra, describiendo la generación de cintas como un proceso favorable para la generación de los finos fibrilares de la pulpa.

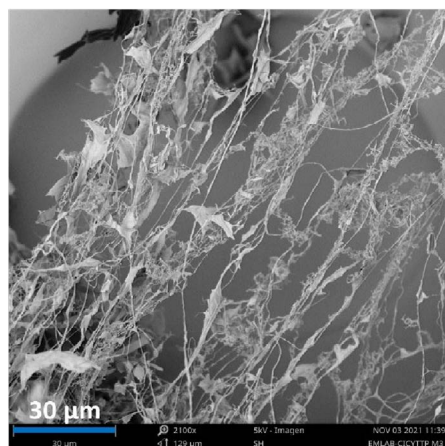


Figura 5. Imagen SEM de una Ox-CMNF. Escala de 30 micrones

Caracterización de la fracción nanométrica (Ox-CNF) de las suspensiones de Ox-CMNF

En este apartado se caracteriza la fracción nanométrica de las después del fraccionamiento por centrifugación de las suspensiones de Ox-CM-NF como se describió anteriormente. La morfología se analiza utilizando microscopía TEM y las cargas con medidas de potencial Z utilizando un Zetasizer Nano. La Tabla 2 muestra el diámetro y longitud promedio determinados por TEM de las nanofibrillas. No se observaron diferencias significativas en los diámetros promedio de las Ox-CNF (de $10,3 \pm 2,6$ nm a $12,5 \pm 4,2$ nm). Sin embargo, se observó una disminución en las longitudes promedios y las relaciones de aspecto para los casos de las Ox-CNF tratadas con ácido oxálico al 50 % (p/p) en comparación con las tratadas con 25 % (p/p). El mismo efecto de reducción de longitud se observó cuando se aumentó la presión del homogeneizador. Las imágenes de las Ox-CNF determinados por TEM y los histogramas de diámetro y longitud para uno de los casos se muestran en la Figura 6.

Es importante tener en cuenta que el ácido oxálico también hidroliza la cadena de celulosa. Esta hidrólisis conduce a una reducción de la longitud de las fibras/nanofibras y a estructuras en forma de varillas en condiciones severas como ha sido indicado por Bakar y col. (2022) para otros tratamientos con ácidos. El grado de polimerización de la BEP es de 7750, y se reduce luego del tratamiento químico a 333 y 230 para una concentración de 25 y 50 % de ácido oxálico, respectivamente. Por otro lado, el potencial ζ de las suspensiones de Ox-CNF aumentó ligeramente cuando la concentración de ácido oxálico aumentó del 25 % al 50 % (p/p). El valor absoluto fue superior a 25 mV en todos los casos, un valor suficiente para lograr estabilidad de una suspensión según Lieberman y col. (2020). La introducción de grupos carboxilato en la celulosa conduce a una mayor estabilidad, ya que confieren una fuerte repulsión electrostática entre las nanofibrilas (Malucelli y col., 2019).

Tabla 2. *Diámetro y longitud promedio determinada por TEM, y potencial ζ determinada por DLS*

Ox- CNF	Diáme- tro prome- dio (nm) ^a	Longitud promedio (nm) ^b	Relación de aspecto (Longi- tud/diámetro)	Poten- cial ζ (mV) ^c
Ox- CNF _{25,300}	12,5 ± 4,2	1204 ± 298	96,3	-26,5 ± 4,6
Ox- CNF _{25,600}	12,5 ± 3,7	622 ± 161	49,8	-27,1 ± 5,2
Ox- CNF _{25,900}	12,4 ± 2,8	601 ± 181	46,2	-29,6 ± 5,8
Ox- CNF _{50,300}	12,0 ± 3,5	793 ± 227	66,1	-32,3 ± 4,2
Ox- CNF _{50,600}	11,9 ± 2,4	474 ± 174	39,8	-33,2 ± 4,2
Ox- CNF _{50,900}	10,3 ± 2,6	358 ± 84	34,8	-34,6 ± 6,2

a. Valores promedio de trescientas determinaciones.

b. Valores promedio de cien determinaciones.

c. Valores promedio de dos determinaciones.

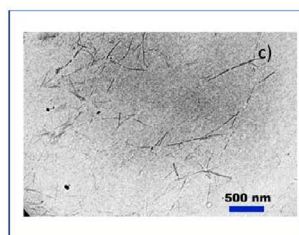
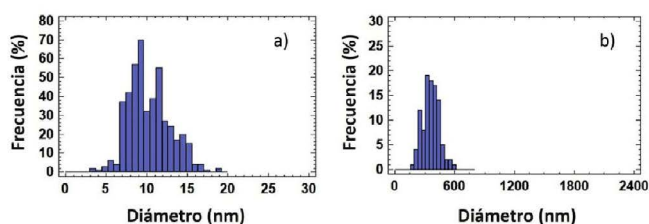


Figura 6. Histogramas de diámetro (a), longitud(b). Imagen TEM de la Ox-CNF50, 900 (c.)

Algunos autores han utilizado el diámetro hidrodinámico determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) combinado con microscopías TEM

o SEM para estimar las longitudes de las nanofibrillas (Gamelas y col., 2015; Kunaver y col., 2016; Mao y col., 2017). Sin embargo, hay que tener en cuenta que DLS es una técnica basada en el movimiento browniano de macromoléculas en solución y relaciona este movimiento con el tamaño de partícula. La técnica DLS asume geometrías esféricas, lo que proporciona resultados engañosos cuando se miden partículas con una determinada relación de aspecto. Esto suele solucionarse calculando el diámetro esférico equivalente de un cilindro. Esta técnica puede utilizarse solo con la celulosa nanofibrilar, ya que, si se trabaja además con la fracción microfibrilar, la suspensión empieza a decantar y no permite informar el resultado por falta de estabilidad.

Considerando que los resultados de DLS deben ser analizados críticamente, la Figura 7 muestra el tamaño promedio de partícula determinado por esta técnica en función de la longitud de nanofibras determinada por TEM para la fracción Ox-CNF. Es importante aclarar que la microscopía TEM mide las dimensiones de las partículas en estado seco, mientras que DLS se mide en solución con las consideraciones descritas anteriormente. A pesar de las diferencias en ambas técnicas, se encontró una correlación lineal entre el tamaño de partícula medido por DLS y los valores de longitud promedio medidos por TEM, exhibiendo factores de correlación (R^2) de 0,9051 y 0,9835 para los CNF tratados con 25 % y 50 % (p/p) de oxálico ácido, respectivamente.

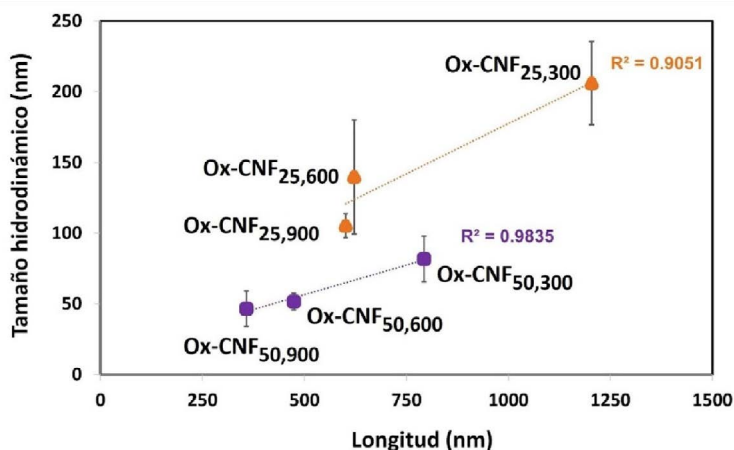


Figura 7. *Tamaño promedio determinado por DLS en función de la longitud de las nanofibras determinada por TEM para diferentes suspensiones de CNF obtenidas por tratamiento químico con ácido oxálico al 25 % y 50 % (p/p). Las fracciones nano y micro fueron separadas por centrifugación y evaluadas de manera aislada*

Estimaciones de relación de aspecto por punto gel y viscosidad de las suspensiones de Ox-CMNF

Existen métodos sencillos y rápidos para estimar la relación de aspecto de las suspensiones de Ox-CMNF conteniendo tanto la fracción nanofibrilar como la microfibrilar. Uno es el método de sedimentación, donde se determina la concentración del punto gel (Varanasi y col., 2013). El punto gel se define como la concentración a partir del cual se forma una red continua de fibras en suspensión. Este método utilizado para nanocelulosas es una adaptación del método propuesto por Martinez y col. (2001) para fibras de pulpas celulósicas.

El método consiste en preparar suspensiones de Ox-CMNF de diferentes concentraciones, las cuales se agitan y se agregan a buretas hasta una altura inicial (h_0). Luego de 48 hs, se mide la altura del sedimento en la bureta (h_s). Las concentraciones iniciales de Ox-CMNF (C_0) se grafican versus (h_s/h_0) y los datos se ajustan con una ecuación cuadrática. Finalmente, la intersección con el eje de la primera derivada de la curva da el punto gel (C_g). En este contexto, Bastida y col. (2022) han analizado el

efecto de las diferentes variables del proceso sobre las propiedades de las Ox-CMNF. La Figura 8 muestra la determinación del punto gel para la Ox-CMNF_{25,300}.

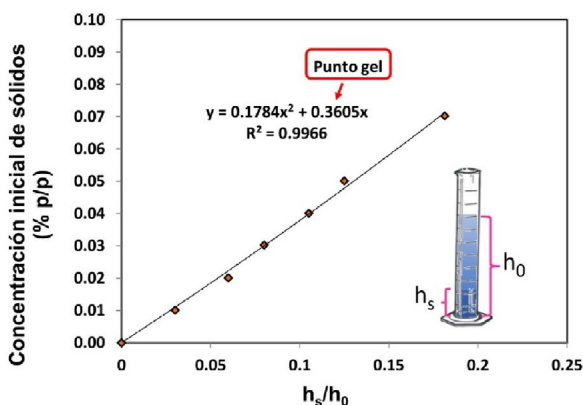


Figura 8. Concentración inicial de sólidos en función de la altura de la suspensión final (h_s) / altura inicial (h_0) para la suspensión de Ox-CMNF_{25,300}. El punto gel (C_c) se determina como la intersección del eje Y de la primera derivada de la curva, dando un valor de 0.36 % (p/p)

Para estimar la relación de aspecto (A) se puede utilizar la teoría de números de aglomeración que considera que las CMNF tienen forma de cilindros rectos. Se utiliza la siguiente ecuación:

$$A = 6 C_c^{-0.5}$$

La relación de aspecto obtenida para la Ox-CMNF_{25,300} fue de 100 (longitud/diámetro). Es importante mencionar que esta técnica tiene algunas limitaciones ya que la altura final de sedimentación de la Ox-CMNF_{50,300} no se pudo observar. Esto es debido a que estas tienen mayor contenido de grupos ácidos, y esto provoca una mayor fuerza repulsiva entre las nanofibrilas, generando así, que las suspensiones coloidales sean más estables e impidiendo su aglomeración y sedimentación.

Interacción de las suspensiones de Ox-CMNF con complejos de polielectrolitos (PEC)

Se ha realizado un análisis exhaustivo de los mecanismos que subyacen a la acción de los complejos de polielectrolitos naturales (PEC) cuando se emplean como floculantes de las Ox-CMNF (Bastida y col., 2023a). Este estudio mostró un escenario novedoso que trasciende el ámbito convencional de la neutralización de cargas. Estos PEC desafían la clasificación típica de puentes o parches; en cambio, catalizan la creación de partículas completamente nuevas. Este intrincado proceso implica una confluencia de diversos efectos, lo que resulta en una acción combinada que impacta significativamente en el sistema Ox-CMNF/PEC.

Específicamente, este agente usado como floculante desencadena un aumento de las interacciones entre partículas, intensificando así la resistencia al flujo incluso con mínimos dosajes. Además, como la distribución del tamaño de partículas exhibe una naturaleza bimodal debido a la presencia de fibrillas, comprende componentes tanto macroscópicos como a nanoescala. Esta composición dualista introduce una interacción compleja entre las dos fracciones de tamaño, capaz de mitigar y amplificar los efectos. Por un lado, las entidades a nanoescala (representadas por las Ox-CMNF_{50,300}) funcionan como lubricantes, lo que demuestra su utilidad para reducir la fricción. Por el contrario, las contrapartes a microescala (Ox-CMNF_{25,300}) inducen irregularidades en la superficie que fomentan una mayor viscosidad al reforzar la probabilidad de interacciones entre partículas.

La suspensión de PEC se preparó añadiendo una solución de xilano (X) obtenido del bagazo de caña de azúcar a una solución de quitosano (Q), en agitación continua, a pH 5,0 y flujo controlado. Se consideró una relación de masa de X/Q de 80/20. Las interacciones se analizaron en condiciones estáticas y dinámicas.

Para evaluar la interacción de los PEC con las Ox-CMNF se realizó una adaptación del método de sedimentación explicado anteriormente para la determinación del punto gel, pero en este caso, agregando a cada concentración de suspensión de Ox-CMNF un dosaje diferente de PEC. Luego, se graficó los valores de punto gel obtenidos para cada dosaje de PEC para

la Ox-CMNF_{25,300} y Ox-CMNF_{50,300} (Figura 9a). Se debe tener en cuenta que el mínimo punto gel se relaciona con el máximo flóculo. Se puede observar que el mínimo punto gel resulta de 1 mg para Ox-CMNF_{25,300} y de 7 mg para Ox-CMNF_{50,300}, indicando que se requieren bajas dosis de PEC para flocular eficazmente. Además, se puede observar que existe una clara diferencia de las tendencias del punto gel de las suspensiones, lo que indica que la red formada tiene estructuras diferentes. Estos descubrimientos evidencian el importante efecto de la relación de aspecto y las cargas eléctricas, que gobiernan las interacciones entre partículas inducidas por las PEC. Básicamente, las soluciones con mayor contenido de microfibras (Ox-CMNF_{25,300}) tienen más flexibilidad debido a su mayor relación de aspecto; sin embargo, la carga eléctrica es menor que la carga eléctrica de las nanofibras (Ox-CMNF_{50,300}). En consecuencia, se puede inferir que las Ox-CMNF_{25,300} tienen mejor predisposición a enredarse en condiciones estáticas.

La Figura 9b ilustra los tamaños de flóculos promedios obtenidos para las dos suspensiones Ox-CMNF_{25,300} y Ox-CMNF_{50,300} mediante imágenes fotográficas directas y microscopía óptica, respectivamente. Las suspensiones se volcaron en una placa de Petri y se agregaron unas gotas de colorante rojo congo para mejorar la visualización. Las imágenes se analizaron utilizando el software de procesamiento Image J. Como se esperaba, el tamaño promedio del flóculo fue significativamente mayor cuando se usó Ox-CMNF_{25,300} en comparación con Ox-CMNF_{50,300}, debido al mayor tamaño de las microfibrillas. Es importante remarcar que, en ambos casos, los tamaños máximos de flóculos coinciden con las mismas dosis de PEC donde se alcanzaron los mínimos puntos gel.

Para simular el efecto de las interacciones en condiciones dinámicas, se estudió la reología utilizando un viscosímetro Brookfield a 73,38 1/s de velocidad de corte. La Figura 9c muestra la viscosidad aparente de las Ox-CMNF en función del dosaje de PEC. Se observa que el máximo de viscosidad se encontró alrededor de 4 y 6 mg de PEC por g de fibra. Tal como se esperaba, la viscosidad de CMNF_{50,300} es mayor que la de CMNF_{25,300}.

Los resultados del potencial ζ de los diferentes dosajes de PEC agregados a las suspensiones (Figura 9d) resaltan que los dosajes de PEC re-

queridos para lograr la neutralización de ambas suspensiones son significativamente mayores que los dosajes necesarios para alcanzar el flóculo máximo; es decir, el sistema es aniónico en máxima floculación.

Con base en los resultados se puede decir que, si el mecanismo de floculación estuviese basado únicamente en la neutralización de carga, el punto gel mínimo estaría en el punto de carga cero. Sin embargo, este no es el caso. Entonces, ¿tenemos un nuevo mecanismo? En primer lugar, cabe considerar que las nanofibras son más flexibles y pequeñas que los PEC. Como resultado, las nanofibras pueden ser atraídas hacia la superficie esférica, protegiendo así las cargas positivas del complejo. Sin embargo, una parte de los grupos carboxilo de las CNF puede permanecer sin neutralizar. En segundo lugar, la longitud de las microfibras supera el tamaño hidrodinámico de las esferas de PEC, lo que permite que los complejos actúen como enlaces, generando una red débil. Esta débil formación se debe al hecho de que la superficie de las microfibras no está completamente cubierta por el PEC y, por lo tanto, persisten cargas negativas libres.

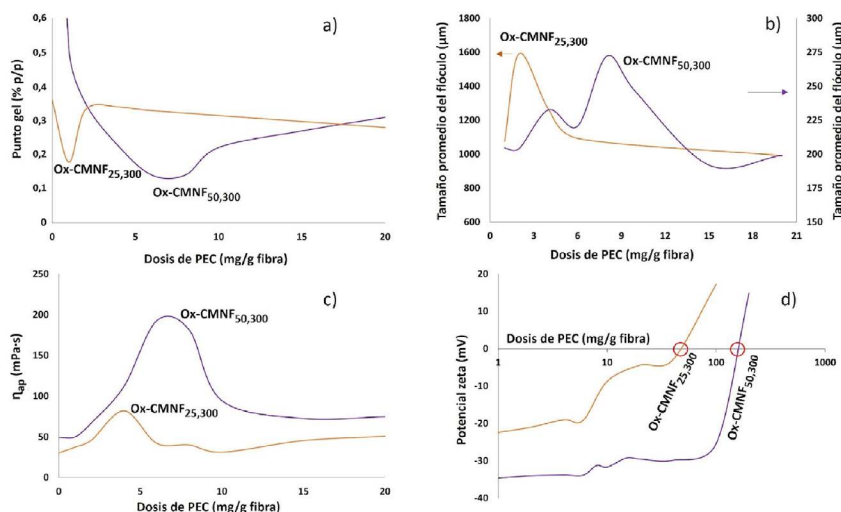


Figura 9. Interacción de celulosas micro/nanofibrilar con un complejo natural de polielectrolito (PEC)

Aplicación de Ox-CMNF en el reforzamiento de papeles

En la fabricación de papel, el uso de nanocelulosa como agente de refuerzo ha tenido un importante impulso en las últimas décadas. Un desafío en la producción de papeles con la incorporación de nanocelulosas es el retardo en la formación debido a las dificultades de drenaje. Por otro lado, resulta necesario maximizar la retención de las nanocelulosas y los finos del empaste. Para controlar estos aspectos, se han utilizado polielectrolitos catiónicos sintéticos o naturales como por ejemplo el almidón catiónico (Delgado-Aguilar y col., 2016). En estos casos, el nivel de agitación y el control de la formación de flóculos después de la adición de un polielectrolito catiónico son críticos para lograr una buena formación del papel. Sin embargo, existe un nivel de dosaje óptimo de floculante, el cual, si se trabaja más allá del mismo, la formación del papel se deteriora rápidamente (Blanco y col., 2016). Alternativamente, los PEC catiónicos ofrecen otra posible solución. Estos complejos se forman mediante interacciones electrostáticas y ganancia de entropía entre polielectrolitos con cargas opuestas en solución. Si se forman adecuadamente, pueden resultar ventajosos para diversas aplicaciones, incluidas la producción de películas (Schnell y col., 2017; Solier y col., 2022), recubrimientos (Schnell y col., 2022), materiales de usos biomédicos (Jagtap y col., 2021), purificación de agua (Esfahani y col., 2020) y como agente de resistencia para papel (Mocchiutti y col., 2016).

Se ha evaluado el efecto de la adición de las Ox-CMNF25,300 y Ox-CMNF50,300 y un 1,2 % (p/p) de dosaje de PEC catiónico mencionado anteriormente con una relación de masa de xilano/quitosano de 80/20 en la producción de papel. Se ha considerado una pulpa industrial test liner reciclada (TLRP) con un contenido de finos de 37,2 % (Bastida y col., 2023b). El dosaje de las Ox-CMNF se estableció en 3 % (p/p) sobre pulpa.

Retención y drenabilidad

Se ha mostrado que pueden obtenerse altos niveles de retención (entre 79,8 % y 98,4 %) por el agregado de la suspensión de PEC sobre una pulpa con y sin el agregado de 3 % (p/p) de Ox-CMNF (Bastida y col.,

2023b). Estos resultados correspondieron a una agitación a 900 rpm durante 20 min utilizando una malla metálica de la jarra Britt (con perforaciones de 75 μm) sin interrumpir la agitación. No es fácil diferenciar la retención de finos de pulpa y de CNMF y, por lo tanto, la suma de la masa de CMNFs agregada y masa de los finos presentes en la pulpa se consideró como 100% de retención.

Para la pulpa TLRP ya mencionada, se observa que favorablemente, el °SR puede ser disminuido significativamente cuando se incorpora PEC (Tabla 3). Por otro lado, como es de esperar, la resistencia al drenaje aumenta en presencia de la Ox-CMNF. Este aumento en el °SR se puede atribuir a la capacidad de llenado de poros de las nanocelulosas, junto con la mayor capacidad de retención de agua en comparación con las fibras de pulpa. Estos efectos han sido señalados por Sharma y col., (2020) y Taipale y col., (2010).

Debe destacarse que, para el sistema Ox-CMNF/PEC se muestra una muy favorable mejora de drenabilidad para la pulpa industrial considerada. En todos los casos, las tasas de drenaje obtenidas estuvieron por debajo de 33 °SR, lo que asegura una buena operabilidad en la máquina papelera (Delgado-Aguilar y col., 2015).

Tabla 3. Valores de resistencia al drenaje para la pulpa de referencia y para el agregado de 1,2 % (p/p) de PEC. Se informa el valor medio para los casos de agregado de 3 % (p/p) de diferentes Ox-CMNF

	Pulpa industrial de recicló	1,2 % (p/p) PEC	1,2 % (p/p) PEC + 3 % (p/p) Ox-CMNF_{25,300}	1,2 % (p/p) PEC + 3 % (p/p) Ox-CMNF_{50,300}
Drenaje (°SR)	45	19	23	24

El efecto de los complejos se puede atribuir a un aumento en la floculación de fibras y finos y, mejorando así, el drenaje de agua durante la formación del papel. La floculación pudo ser observada visualmente en las hojas formadas (Figura 10). En las imágenes puede notarse la presencia de pequeños aglomerados.

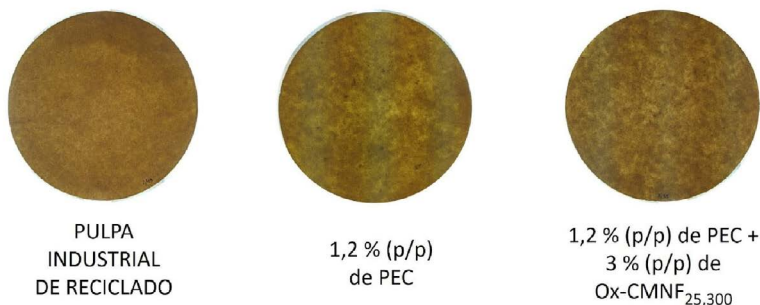


Figura 10. Fotografía de las hojas de papel preparadas con diferentes composiciones

Propiedades del papel

Cuando se diseña un papel reciclado con potencial aplicación en empaques, por ejemplo, se han de tener en cuenta las características físicas y mecánicas requeridas para su buen desempeño en su función específica. La Tabla 4 muestra valores de permeabilidad, resistencia a la tracción, resistencia a la delaminación y resistencia a la compresión SCT y CMT.

- Permeabilidad al aire: Se ha mostrado que la permeabilidad al aire puede mejorarse con agregado de PEC, pero se reduce con el agregado de PEC y Ox-CMNF. La adición de PEC produce una floculación de las fibras y finos. No obstante, cuando se incorporan las Ox-CMNF disminuye la porosidad por la disminución del tamaño de los poros del papel (Tanpichai y col., 2019), lo que resulta en una permeabilidad inferior. La permeabilidad al aire del papel indica no solo la porosidad (volumen de huecos/volumen total) del papel, sino también la complejidad de la estructura de la red. Esto se relaciona principalmente con una mayor fibrilación, flexibilidad de la fibra y generación de finos.
- Índice de tracción: Respecto a la resistencia a la tracción puede decirse que aumenta con el agregado de PEC sin mayor efecto del agregado de las Ox-CMNF.
- Resistencia a la delaminación interna: La unión interna (Scott Bond) aumenta notablemente, debido a una mayor fibrilación, área de superficie y mayor número de enlaces entre fibras cuando se adicionan Ox-CM-

NF y PEC. Esta mejora se intensifica al utilizar nanofibras obtenidas a alta presión. Se espera que las Ox-CMNF recubran la superficie de las fibras facilitando el contacto a nivel molecular durante el secado y llenen los poros, ampliando así la posible área adherida, lo que daría como resultado una mayor resistencia.

- Resistencias a la compresión: Pueden conseguirse importantes aumentos en las resistencias a la compresión. Al agregar las Ox-CMNF y el PEC, se observó un aumento del 30 % y del 70 % para el SCT y CMT respectivamente. En estos ensayos también se evaluó la predisposición del papel al corrugado, lo que sugiere que estos sistemas son una alternativa prometedora para su aplicación en papel de embalaje.

Tabla 4. Propiedades del papel (gramaje: 75 g/m²) para la pulpa industrial de referencia, con una adición del 1,2 % (p/p) de PEC y sistemas Ox-CMNF/PEC que contienen 3 % (p/p) de micro/nano fibras con diferente grado de oxidación y 1,2 % (p/p) del complejo de polielectrolitos.

	Pulpa industrial de reciclo	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC + 3,0 % (p/p) Ox-CMNF_{25,300}	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC + 3,0 % (p/p) Ox-CM-NF_{50,300}
Permeabilidad al aire (μm / Pa.s)	23 ± 2	30 ± 2	16 ± 2	11 ± 1
Índice de tracción (Nm/g)	26 ± 3	32 ± 1	30 ± 1	28 ± 4
Resistencia a la delaminación interna (J/m²)	165 ± 6	280 ± 5	350 ± 23	345 ± 13
Índice SCT (Nm/g)	18,6 ± 1,7	17,3 ± 1,6	19,5 ± 2,6	19,2 ± 0,1
Índice CMT (N)	54 ± 5	54 ± 1	74 ± 2	69 ± 1

Conclusiones

El uso del tratamiento con ácido oxálico permite obtener OCMNF particulares cuyas características dependen fuertemente de los pretratamientos realizados. La fracción microfibrilar se muestra como una red de fibrilas o cintas parcialmente desfibradas mientras que la fracción nano resulta de pocos nanómetros de diámetro. La esbeltez (relación de aspecto) resulta aceptable y quizás preferible para ciertas aplicaciones, pero es mucho menor que la esbeltez de las nanocelulosas TEMPO. El peso molecular de la celulosa de las nanofibras obtenidas mediante el tratamiento con ácido oxálico es un aspecto importante por considerar en su aplicación. Este tratamiento implica una hidrólisis ácida que degrada la fibra. Un rendimiento másico superior al 95 % señala que la degradación es moderada. Sin embargo, el uso del reactivo TEMPO también resulta en una degradación de la cadena de celulosa y aunque el proceso de hidrólisis es diferente, ambos métodos pueden afectar la resistencia y el peso molecular de las nanofibras. Además del tratamiento químico, la acción mecánica tiene un impacto significativo ya que, durante los procesos de desfibrilación y homogeneización, las fuerzas aplicadas rompen las cadenas de celulosa, lo que deriva en una disminución de la resistencia. Considerando todo esto, se podría decir que las propiedades clave de las suspensiones de Ox-CMNF se encuentran entre las TEMPO-CNF y las de las típicas CNC. En consecuencia, se espera que las Ox-CMNF formen redes fibrilares como las primeras, pero con un carácter anfifílico que se asemeje a las segundas.

Las Ox-CMNF son versátiles, lo que las convierte en candidatas para múltiples usos y adaptables a diversas aplicaciones. No obstante, conocer la factibilidad del proceso requiere estudios de evaluación de la recuperación del ácido oxálico, de la aplicación otros tratamientos mecánicos incluyendo, por ejemplo, un molino coloidal tipo Masuko y de los requerimientos energéticos en escala comercial.

La adición de esta Ox-CMNF en combinación con PEC basados en polielectrolitos naturales como el quitosano y el xilano ha permitido mejorar la velocidad de drenaje de una pulpa celulósica reciclada con una alta retención de CMNF y finos. Se ha encontrado un aumento notable de los valores de resistencias a la compresión CMT, SCT, y simultáneamente, de

resistencia a la delaminación interna del papel. Las experiencias indican que estos sistemas de PEC y Ox-CMNF son una alternativa prometedora para aplicaciones de embalaje. Además, el efecto de estos PEC naturales sobre suspensiones de CMF o de CNF pretratadas con ácido oxálico es diferente con lo cual se justifica un análisis por separado de las interacciones con cada una de ellas.

Referencias

- Abdul Khalil, H. P. S., Adnan, A. S., Yahya, E. B., Olaiya, N. G., Safrida, S., Hossain, M. S., & Pasquini, D. (2020). A review on plant cellulose nanofibre-based aerogels for biomedical applications. *Polymers*, 12(8), 1759.
- Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., & Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate polymers*, 230, 115588.
- Ang, S., Haritos, V., & Batchelor, W. (2019). Effect of refining and homogenization on nanocellulose fiber development, sheet strength and energy consumption. *Cellulose*, 26, 4767-4786.
- Bakar, N. A., Abd Rahman, N., Mahadi, M. B., Zuki, S. M., Amin, K. M., Wahab, M. Z., & Lenggoro, I. W. (2022). Nanocellulose from oil palm mesocarp fiber using hydrothermal treatment with low concentration of oxalic acid. *Materials Today: Proceedings*, 48, 1899-1904.
- Bastida, G. A., Schnell, C. N., Mocchiutti, P., Solier, Y. N., Inalbon, M. C., Zanuttini, M. Á., & Galván, M. V. (2022). Effect of oxalic acid concentration and different mechanical pre-treatments on the production of cellulose micro/nanofibers. *Nanomaterials*, 12(17), 2908.
- Bastida, G. A., Tarrés, Q., Aguado, R., Delgado-Aguilar, M., Zanuttini, M. Á., & Galván, M. V. (2023a). Flocculation of Cellulose Microfiber and Nanofiber Induced by Chitosan–Xylan Complexes. *Nanomaterials*, 13(17), 2420.
- Bastida, G. A., Zanuttini, M. A., Tarrés, Q., Fiol, N., Delgado-Aguilar, M., & Galván, M. V. (2023b). Innovative system based on natural polyelectrolyte complex and cellulose micro/nanofibers to improve drainability and properties of recycled paper. *Cellulose*, 1-16.
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975-983.
- Blanco, A., Negro, C., Fuente, E., & Tijero, J. (2005). Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and

- floc properties. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(24), 9105-9112.
- Chen, L., Zhu, J. Y., Baez, C., Kitin, P., & Elder, T. (2016). Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chemistry*, 18(13), 3835-3843.
- Chen, Y., Zhang, L., Mei, C., Li, Y., Duan, G., Agarwal, S., Greiner A., Chunxin Ma., & Jiang, S. (2020). Wood-inspired anisotropic cellulose nanofibril composite sponges for multifunctional applications. *ACS applied materials & interfaces*, 12(31), 35513-35522.
- Chirayil, C. J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., & Thomas, S. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. *Industrial Crops and Products*, 59, 27-34.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M. A., De La Fuente, E., Negro, C., & Mutjé, P. (2015). Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22, 789-802.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2016). The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Industrial Crops and Products*, 86, 295-300.
- Ehman, N. V., Lourenço, A. F., McDonagh, B. H., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Ferreira, P. J. T., Chinga-Carrasco, G. & Area, M. C. (2020). Influence of initial chemical composition and characteristics of pulps on the production and properties of lignocellulosic nanofibers. *International journal of biological macromolecules*, 143, 453-461.
- Esfahani, A. R., Zhang, Z., Sip, Y. Y. L., Zhai, L., & Sadmani, A. A. (2020). Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101438.
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19-30.
- Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF

- nanopaper. *Bioresource technology*, 125, 249-255.
- Forgacs, O.L. (1969) Groundwood Pulp Evaluation: *Review of Recent Development. Paper Technol*, 8(3), 232-239.
- Gamelas, J. A., Pedrosa, J., Lourenço, A. F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G. & Ferreira, P. J. (2015). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72, 28-33.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500.
- Henschen, J., Li, D., & Ek, M. (2019). Preparation of cellulose nanomaterials via cellulose oxalates. *Carbohydrate polymers*, 213, 208-216.
- Ho, T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 421-433.
- Hu, F., Zeng, J., Cheng, Z., Wang, X., Wang, B., Zeng, Z., & Chen, K. (2021). Cellulose nanofibrils (CNFs) produced by different mechanical methods to improve mechanical properties of recycled paper. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117474.
- Jagtap, P., Patil, K., & Dhatrak, P. (2021, September). *Polyelectrolyte complex for drug delivery in biomedical applications: A Review*. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1183, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- Kunaver, M., Anžlovar, A., & Žagar, E. (2016). The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. *Carbohydrate Polymers*, 148, 251-258.
- Lieberman, H., Rieger, M., & Banker, G. S. (Eds.). (2020). *Pharmaceutical dosage forms: Disperse systems*. CRC Press.
- Malucelli, L. C., Matos, M. D., Jordão, C., Lomonaco, D., Lacerda, L. G., Carvalho Filho, M. A. S., & Magalhães, W. L. E. (2019). Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper. *Cellulose*, 26, 1667-1681.
- Mao, Y., Liu, K., Zhan, C., Geng, L., Chu, B., & Hsiao, B. S. (2017). Characterization of nanocellulose using small-angle neutron, X-ray, and dynamic light scattering techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*,

121(6), 1340-1351.

- Martinez, D. M., Buckley, K., Jivan, S., Lindstrom, A., Thiruvengadaswamy, R., Olson, J. A., & Kerekes, R. J. (2001, September). *Characterizing the mobility of papermaking fibres during sedimentation*. In The science of papermaking: transactions of the 12th fundamental research symposium, Oxford. The Pulp and Paper Fundamental Research Society, Bury, UK (pp. 225-254).
- Melo, A. R. A., Dutra Filho, J. C., Neto, R. P. C., Ferreira, W. S., Archanjo, B. S., Curti, R. V., & Tavares, M. I. B. (2020). Effect of ultra-turrax on nanocellulose produced by acid hydrolysis and modified by nano ZnO by sol-gel method. *Materials Sciences and Applications*, 11(02), 150.
- Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., & Daneault, C. (2012). The use of sodium chlorite in post-oxidation of TEMPO-oxidized pulp: Effect on pulp characteristics and nanocellulose yield. *Journal of wood chemistry and technology*, 32(2), 137-148.
- Mocchiutti, P., Schnell, C. N., Rossi, G. D., Peresin, M. S., Zanuttini, M. A., & Galván, M. V. (2016). Cationic and anionic polyelectrolyte complexes of xylan and chitosan. Interaction with lignocellulosic surfaces. *Carbohydrate polymers*, 150, 89-98.
- Pandey, A. (2021). Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2043-2055.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687-1691.
- Sanchez-Salvador, J. L., Campano, C., Negro, C., Monte, M. C., & Blanco, A. (2021). Increasing the Possibilities of TEMPO-Mediated Oxidation in the Production of Cellulose Nanofibers by Reducing the Reaction Time and Reusing the Reaction Medium. *Advanced Sustainable Systems*, 5(4), 2000277.
- Sarr, M. M., & Kosaka, T. (2023). Effect of cellulose nanofibers on the fracture toughness mode II of glass fiber/epoxy composite laminates. *Helijon*, 9(2).
- Schnell, C. N., Galván, M. V., Peresin, M. S., Inalbon, M. C., Vartiainen, J., Zanuttini, M. A., & Mocchiutti, P. (2017). Films from xylan/chitosan complexes: preparation and characterization. *Cellulose*, 24, 4393-4403.

- Schnell, C., Mohit S., Pedrosa, J. F. S., Inalbon, M. C., Zanuttini, M. A., Mocchiutti, P., Ferreira, P. J.T. (2022). *Natural Polyelectrolyte Complexes with Micro/Nano Fibrillated Cellulose for Improving Paper Barrier Properties*. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIA-DICYP). 28 al 1 de julio del 2022, Girona, España.
- Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Balea, A., Campano, C., Sánchez-Salvador, J. L., Negro C. & Delgado-Aguilar, M. (2021). Correlation between rheological measurements and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 789-799.
- Sharma, M., Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A. J., De Sousa, A. P. M., & Ferreira, P. J. (2020). A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *International journal of biological macromolecules*, 162, 578-598.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459-494.
- Solier, Y. N., Schnell, C. N., Galván, M. V., Mocchiutti, P., Zanuttini, M. Á., & Inalbon, M. C. (2022). Fast preparation of flexible wet-resistant and biodegradable films from a stable suspension of xylan/chitosan polyelectrolyte complexes. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 114-124.
- Soni, R., Asoh, T. A., & Uyama, H. (2020). Cellulose nanofiber reinforced starch membrane with high mechanical strength and durability in water. *Carbohydrate polymers*, 238, 116203.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., & Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 1005-1020.
- Tanpichai, S., Witayakran, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., & Malila, Y. (2019). Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibers controlled by nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3612-3622.
- Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Boufi, S., Pèlach, M. À., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2020). Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: A comparative study between high-pressure homogenization and grinding. *Interna-*

- tional journal of biological macromolecules*, 145, 1199-1207.
- Varanasi, S., He, R., & Batchelor, W. (2013). Estimation of cellulose nanofibre aspect ratio from measurements of fibre suspension gel point. *Cellulose*, 20, 1885-1896.
- Xie, H., Du, H., Yang, X., & Si, C. (2018). Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. *International Journal of Polymer Science*, 2018.
- Xu, X., Zhou, J., Jiang, L., Lubineau, G., Ng, T., Ooi, B. S., Liao, H., Shen, C., Chen, L. & Zhu, J. Y. (2016). Highly transparent, low-haze, hybrid cellulose nanopaper as electrodes for flexible electronics. *Nanoscale*, 8(24), 12294-12306.
- Zhang, L., Batchelor, W., Varanasi, S., Tsuzuki, T., & Wang, X. (2012). Effect of cellulose nanofiber dimensions on sheet forming through filtration. *Cellulose*, 19, 561-574.

Capítulo 10

Lignocelulosa microfibrilada de recursos no convencionales como aditivo papelerero. El caso de la Moringa oleifera

Julieta B. Benítez¹
María E. Vallejos¹
María Cristina Area¹
Fernando E. Felissia¹

<https://doi.org/10.61728/AE20246112>

¹ Programa de Celulosa y Papel - Instituto de Materiales de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales, Posadas, Misiones, Argentina.

Resumen

La Moringa oleífera es conocida comercialmente por el valor nutricional de sus semillas, hojas, tallos y flores, para consumo humano y animal. Es un árbol de rápido crecimiento que se adapta a una amplia gama de suelos, generando gran interés en su cultivo. El *Eucalyptus grandis* es, en cambio, un recurso forestal instalado ampliamente cultivado en América del Sur. La celulosa microfibrilada (CMF) y la lignocelulosa microfibrilada (LCMF) han despertado un gran interés como biomaterial, ya que tiene una amplia gama de aplicaciones potenciales en diversas industrias. El objetivo de este estudio fue evaluar la aplicación de diferentes porcentajes de LCMF sobre pulpas marrones kraft fibra larga (BFL) y soda-antraquinona (AQ) fibra corta (BFC). La LCMF se obtuvo a partir de pulpas de soda-AQ de Moringa oleífera (MO) y *Eucalyptus grandis* (EG) tratadas mediante dos etapas de fibrilación mecánica. Las pulpas EG (número kappa 17) y MO (número kappa 19,5) se refinaron en un refinador de laboratorio (PFI) hasta 70° Schopper Riegler, y las pulpas refinadas se microfibrilaron en un molino de alto esfuerzo de corte a 37 000 rpm durante 1 h. Se prepararon hojas de laboratorio agregando 2,5, 5,0 y 7,5 % de LCMF y 0,1 % de agente de retención a la pulpa base. La aplicación de LCMF provocó un importante aumento de la resistencia en las hojas de fibra corta y tiene una leve contribución sobre la resistencia de las hojas de fibra larga, ya de por sí elevada. La Moringa oleífera demostró ser una materia prima interesante para la producción de LCMF.

Introducción

La transición gradual de áreas de economía convencional a otras basadas en el uso de materia prima de biomasa renovable y sostenible para la producción de bioenergía, biocombustibles y bioproductos es una estrategia para un crecimiento económico sostenible. En América Latina, en estos últimos años, se perdieron millones de hectáreas de bosques, la principal

causa de la deforestación fue la conversión de los bosques a tierras de pastoreo y cultivables (FAO, 2022). La creciente demanda de biomasa forestal ha motivado el cultivo de plantaciones forestales de corta rotación en países desarrollados y en desarrollo. La *Moringa oleífera* se conoce comercialmente por el valor nutricional de sus hojas, tallos, flores y semillas para consumo humano y animal. Esta especie que actualmente se cultiva en Sudamérica, es de rápido crecimiento (10 a 12 m de altura y 20-40 cm de diámetro en la madurez, 12 años) y se adapta a un amplio rango de suelos (Foidl, 1999; Pandey et al., 2011). Hace un par de décadas ha cobrado un auge importante en América Latina, primeramente en México (Olson, 2011) y más tarde en Colombia (del Toro Martínez et al., 2012), Perú (Cervantes, 2017), Bolivia (Moringa-Salud, 2015), Paraguay (Bogado, 2007) y Chile (Mendoza Ortiz, 2013) con resultados positivos para consumo animal o humano, como cultivo anual, perenne o integrado a un sistema agroforestal. La incorporación de la *Moringa oleífera* como cultivo forestal en los sistemas silvo-pastoriles permitiría el uso de las semillas y hojas como forraje y como productos medicinales/alimentos de bajo costo, obteniendo una mejor rentabilidad de los productores y mayor sustentabilidad de la actividad.

A pesar de que sus hojas secas son aprovechadas, aún no se ha logrado un aprovechamiento integral de la materia prima. La madera de *Moringa oleífera* tiene una densidad básica baja ($0.21\text{-}0.24\text{ g/cm}^3$). Presenta un contenido de extractivos totales de aproximadamente 20 % compuesto mayoritariamente de extraíbles en agua caliente (aproximadamente, la mitad del extracto en agua es almidón), por lo que se recomienda una extracción en agua caliente como el primer paso del fraccionamiento. Los contenidos de hemicelulosas y lignina son relativamente bajos. Lo anterior, junto con su elevado contenido de alfa celulosa, hacen de esta especie una materia prima interesante para la producción de celulosa microfibrilada (J. Benitez et al., 2018; J. B. Benitez, Vallejos, , 2016).

La producción de celulosa microfibrilada (CMF) a partir de pulpas celulósicas requiere de un tratamiento mecánico, para lo cual se utilizan diferentes equipos, como refinadores estándar, homogeneizadores, microfluidizadores, entre otros (Chakraborty et al., 2007; Yang et al., 2017). Estas CMF funcionan como aditivo en seco de papeles y cartones, mejorando sus propiedades físicas en diferentes proporciones, de acuerdo con su ma-

teria prima (Tarrés et al., 2020). La lignocelulosa microfibrilada (LCMF) consiste de microfibrillas que contienen lignina, que a diferencia de las CMF (altamente deslignificadas), presentan mayor rendimiento, son potencialmente menos hidrofílicas (menos absorción de humedad) y presentan mejor compatibilidad química con polímeros hidrofóbicos (aplicable en envases y materiales compuestos).

En la industria del papel se utilizan varios aditivos de resistencia en seco que se agregan al papel durante el proceso de fabricación para mejorar sus propiedades de resistencia a la tracción y desgarro, imprimibilidad, y durabilidad. La CMF y LCMF podrían ser una alternativa a los agentes de resistencia en seco basados en polímeros sintéticos (poliacrilamidas, polivinilamina y anhídrido estireno maleico) y naturales (almidón). En este estudio se propone el uso del leño de *Moringa oleífera* para la obtención de lignocelulosa microfibrilada y su evaluación como refuerzo de papeles de fibra larga y fibra corta.

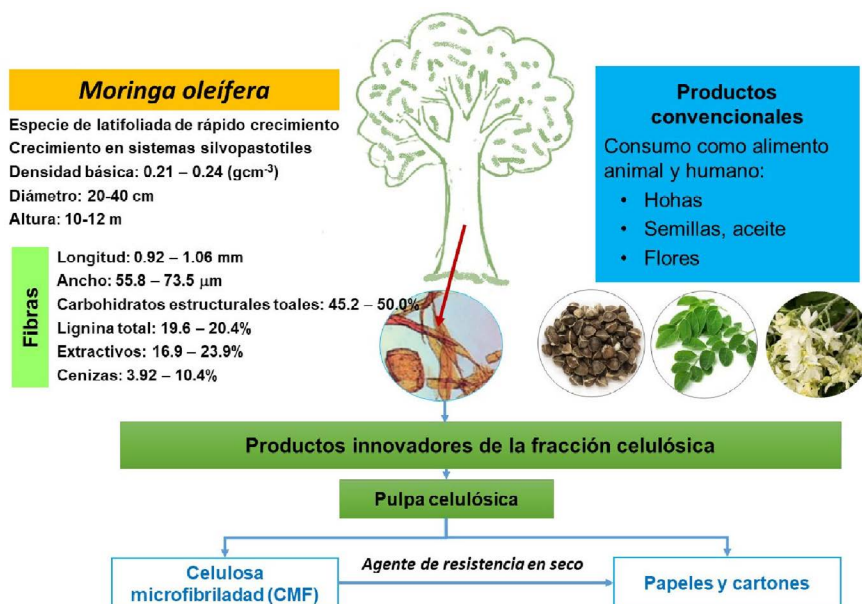


Figura 1. *Potencial de Moringa oleífera como recurso fibroso y no-fibroso*

Materiales y métodos

Se utilizó madera de Moringa oleífera de 8 años de edad, obtenida de plantaciones experimentales de la región, con densidad $0.24 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$ y la siguiente composición química (% sobre madera total): $23,9 \pm 0,4 \%$ de extractivos en agua caliente, $20,4 \pm 0,3 \%$ de lignina total, $12,4 \pm 0,3 \%$ de hemicelulosas, $35,0 \pm 0.1 \%$ de glucanos (celulosa) $3,92 \pm 0.04 \%$ de cenizas a 525°C . La caracterización química se realizó con base en métodos analíticos estándares para biomasa de la NREL (Standard Biomass Analytical Methods, del National Renewable Energy Laboratory, NREL) (más detalles en J. Benitez et al., 2018).

Para la obtención de la pulpa de referencia se utilizaron chips industriales de *Eucalyptus grandis*. Esta pulpa se utilizó para la elaboración de LCMF y como pulpa base para la aplicación del aditivo.

Las pulpas para la fabricación de LCMF se obtuvieron a partir de un tratamiento en dos etapas. La remoción de extractivos se realizó mediante una primera etapa con agua caliente a 120°C durante 60 min, utilizando una relación licor/madera (L/M) de 6,4 para la MO y de 4,3 para el EG. La segunda etapa, de deslignificación, se realizó con un proceso estándar con soda-antraquinona (AQ) en las siguientes condiciones: 170°C , 20% NaOH y $0,1 \%$ AQ, ambos sobre material seco. El tiempo de deslignificación fue de 90 min para la MO y de 45 min para el EG.

La etapa previa a la obtención de lignocelulosa microfibrilada (LCMF) consistió en refinar las pulpas en un molino PFI. Las pulpas se refinaron en molino PFI a 70°SR , aplicando 2000 y 4000 vueltas a la pulpa de MO y EG, respectivamente. La obtención de CMF se realizó en un molino alto esfuerzo de corte (licuadora industrial MIKA). Se trataron 800 mL a $0,7 \%$ de consistencia durante 60 minutos a 37 000 rpm.

La evaluación de la potencialidad de la LCMF de MO como aditivo de resistencia en seco en hojas de laboratorio se realizó sobre papeles de base fibras cortas (BFC) de una pulpa marrón de EG con similar grado de deslignificación que la que se utilizó como referencia en la preparación de la LCMF. Una pulpa kraft marrón de pino (número kappa 88) utilizada para la fabricación de linerboard se utilizó como hojas base fibras largas (BFL).

Dado que un elevado porcentaje de LCMF se perdía en el agua blanca en la formación de las hojas, se decidió agregar un polímero sintético ca-

tiónico de alto peso molecular como auxiliar de retención. Las dosis del material microfibrilado aplicado para mejorar la resistencia en seco de papeles BFC fueron de 5 % y 10 % de LCMF de MO y 10 % LCMF de EG. En el caso de los papeles BFL, se aplicaron dosis de 2.5 %, 5 % y 10 % de LCMF de MO y EG. Las hojas se elaboraron y ensayaron según normas TAPPI T205 y T220.

Resultados

Obtención de pulpas celulósicas bases para la preparación de LCMF

Los rendimientos de la extracción con agua caliente fueron de 86,9 para la MO y 99.2 % para el EG, respectivamente. El tratamiento extrajo 13,1 % del material (51 % del total de los extraíbles (en alcohol + agua) presentes en los chips de MO. Prácticamente, no se extrajeron componentes solubles en agua en el tratamiento del EG (0.75 %).

Las condiciones seleccionadas para ambos materiales permitieron alcanzar un número kappa objetivo cercano a 18 (19.5 para MO y 17 para EG). En el caso de la MO, el tiempo requerido para alcanzarlo fue el doble respecto al utilizado para EG y el rendimiento de la etapa fue levemente inferior en la MO (40.8 vs. 43.8 % sobre madera extraída en agua caliente). El rendimiento total de las dos etapas fue de 35.5 y 43.4 % (sobre madera inicial) para la MO y el EG, respectivamente.

Aplicación de LCMF como aditivo de resistencia en seco de papeles

En la Figura 2 se presentan las propiedades físico-mecánicas de los papeles de base fibra corta (BFC), sin y con agregado de LCMF.

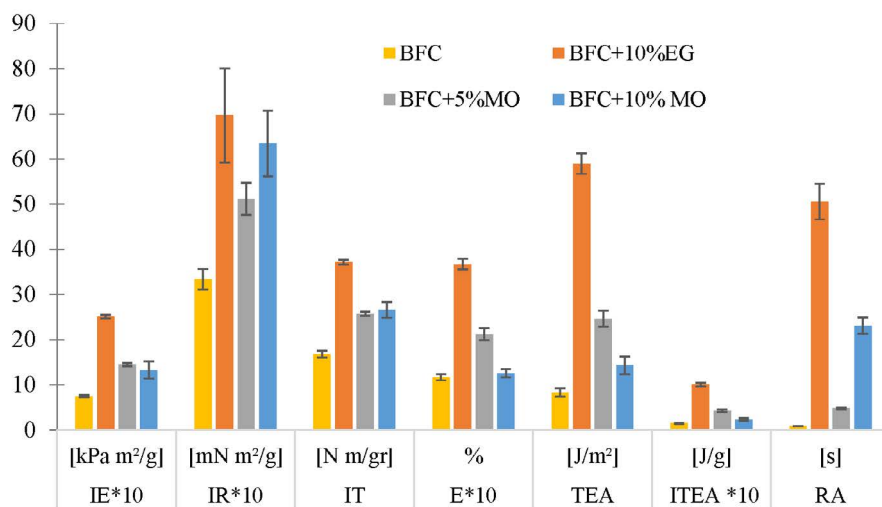


Figura 2. *Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra corta (BFC) con diferentes dosis 5 y 10 % de LCMF de MO y 10 % de LCMF de EG*

Todas las resistencias se ven mejoradas con el agregado de LCMF. Las hojas de BFC muestran un aumento en las propiedades de 100 a 600 % cuando se añade LCMF de EG, mientras que los incrementos son de 50 a 200 % cuando se agrega LCMF de MO. En el caso de la LCMF de MO, el mayor cambio en las propiedades físico-mecánicas se produce con una dosis del 5 %.

En la Figura 3 se presentan las propiedades físico-mecánicas de los papeles de base fibra larga (BFL), sin y con agregado de LCMF.

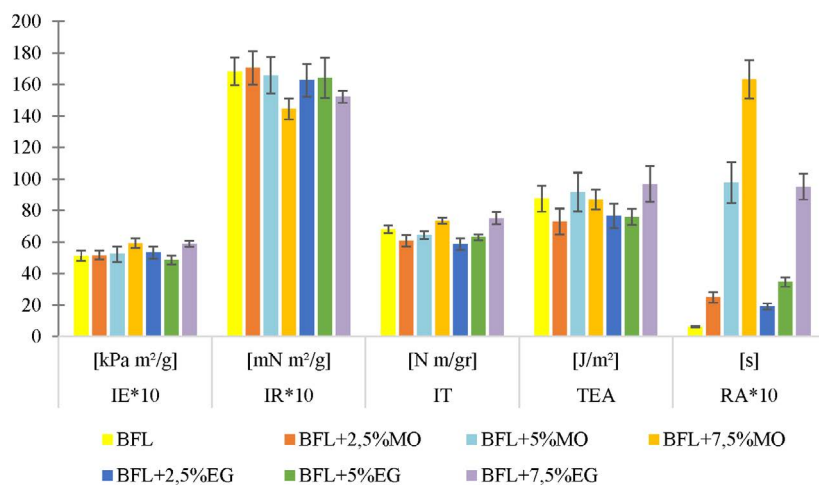


Figura 3. *Propiedades físico-mecánicas de papeles de base fibra larga (BFL) con dosis de 2.5, 5.0 y 7.5 % de CMF de MO y CMF de EG*

El agregado de LCMF de MO y de EG produce mejoras similares en propiedades mecánicas, a igualdad de dosis. Los mayores cambios en las propiedades de los papeles de BFL se producen con la adición de 7,5 % de LCMF de MO y LCMF de EG. El Índice de Rasgado (IR) disminuye ligeramente con la adición de LCMF de MO y LCMF de EG. Esta propiedad está directamente relacionada con la longitud de fibra.

El Índice de tracción (IT) aumenta con el incremento en la dosis de LCMF, mientras que el Índice de Explosión (IE) no presenta cambios significativos con la adición de LCMF. El mayor aumento se produjo en la resistencia al paso de aire de los papeles (RA). El agregado de LCMF produce una hoja menos porosa.

Ehman et al., (Tarrés et al., 2020) mostraron que a adición de lignocelulósica nanofibrilada (LCNF) en la producción de papel marrón es útil para mejorar sus propiedades y prolongar su vida útil. La adición de 1,5 % y 3 % de LCNF aumenta la longitud de rotura de los papeles (40 % y 60 %, respectivamente) empleando un sistema de retención con agentes de captura de basura aniónica, mientras que los aumentos obtenidos con 3 % de LCNF usando un sistema de retención dual almidón catiónico/micro-sílice fue relativamente menor (entre 22 y 14 %). Sin embargo, la adición

de porcentajes superiores al 4,5 % LCNF podrían afectar la capacidad de drenaje sin mejoras significativas en esta propiedad. Ehman et al., 2023 determinaron que la adición de lignocelulosa nanofibrilada en la producción de papel requiere de una adecuada dispersión y retención durante el proceso de formación del papel. En esta etapa, es común el uso de agentes de retención con carga catiónica, que actúan sobre las sustancias coloidales disueltas en el agua de proceso. En este estudio la LCMF se utilizó como agentes de resistencia en seco sin agregado de otros aditivos como en los trabajos que se han discutido anteriormente; alcanzado resultados similares a los obtenidos con LCNF (Ehman et al., 2023; Tarrés et al., 2020).

Conclusiones

El agregado de la celulosa microfibrilada de *Moringa oleífera* mejoró las propiedades físico-mecánicas de papeles de fibra corta, al igual que en papeles de fibra larga. Los cambios en las propiedades de resistencia mecánicas fueron más evidentes en papeles de fibra corta, ya que los papeles de fibra larga presentan buenas resistencias mecánicas sin el agregado de agentes de resistencia en seco. Los resultados indican que la elaboración de lignocelulosa microfibrilada destinada a la industria celulosico-papelera de *Moringa oleífera* es una opción viable para completar el aprovechamiento integral del recurso.

Referencias

- Benitez, J., Area, M., Vallejos, M., et al. (2018). *Caracterización química y morfología de la madera de Moringa oleífera como materia prima potencial para biorrefinerías*.
- Benitez, J. B., Vallejos. (2016). *Microfibrillated lignocellulose (MFLC) from soda-AQ pulp of Moringa oleífera and Eucalyptus grandis by mechanical fibrillation*.
- Bogado, Ó. (2007). *En Itapúa, agricultores probarán una nueva siembra: el moringá*. Última Hora.
- Cervantes, S. (2017). *Efecto de sustratos sobre la propagación sexual del cultivo de moringa (Moringa oleífera) en etapa de vivero en la zona de Vinces-Ecuador*. Tesis de Ingeniero agronomo, Universidad de Guayaquil, Vinces-Ecuador.

- Chakraborty, A., Sain, M., Kortschota, M., et al. (2007). Modeling energy consumption for the generation of microfibrs from bleached kraft pulp fibres in a PFI mill. *BioResources*, 2, 210-222. 10.15376/biores.2.2.210-222
- del Toro Martínez, J. J., Carballo Herrera, A., and Rocha Román, L. (2012). Valoración de las Propiedades Nutricionales de Moringa Oleífera en el Departamento de Bolívar. *Revista de Ciencias*, 15(0), 23-30. 10.25100/rc.v15i0.514
- Ehman, N. V., Aguerre, Y. S., Vallejos, M. E., et al. (2023). Nanocellulose addition to recycled pulps in two scenarios emulating industrial processes for the production of paperboard. *Maderas-Cienc Tecnol*, 25, 1-14. 10.4067/s0718-221x2023000100438
- FAO. (2022). *El estado de los bosques del mundo 2022. Vías forestales hacia la recuperación verde y la creación de economías inclusivas, resilientes y sostenibles*. (FAO Ed.)Rome, Italy.
- Foidl, N., Mayorga, L., Vasquez, W., Murqueitio, E., Osorio, H., Sanchez, M. D., & Speedy, A. (1999). Utilizacion del marango (Moringa oleifera) como forraje fresco para ganado. In M. D. S. y. M. R. Méndez (Ed.), *Agroforesteria para la Produccion Animal en America Latina: Memorias*. In *Estudio Produccion y Sanidad Animal*. (pp. 341-349): Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación – FAO. .
- Mendoza Ortiz, J. A. (2013). *Características agronómicas de la moringa (Moringa oleífera Lam.) y su posible adaptación a las condiciones de Chile*. Tesis de, Universidad de Chile, Chile.
- Moringa-Salud. (2015). *Plantines de moringa. Empresa ubicada en Santa Cruz-Bolivia*. Retrieved from <https://moringasalud-bolivia.blogspot.com/>
- Olson, M. E., & Fahey, J. W. (2011). Moringa oleifera: Un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. *Revista mexicana de biodiversidad*, 84, 1071-1082.
- Pandey, A., Pradheep, K., Gupta, R., et al. (2011). ‘Drumstick tree’ (Moringa oleifera Lam.): a multipurpose potential species in India. *Genetic resources and crop evolution*, 58(3), 453-460. 10.1007/s10722-010-9629-6
- Tarrés, Q., Area, M., Vallejos, M., et al. (2020). Lignocellulosic nanofibers for the reinforcement of brown line paper in industrial water systems. *Cellulose*, 27. 10.1007/s10570-020-03133-6

Yang, W., Cheng, T., Feng, Y., et al. (2017). Isolating Cellulose Nanofibers from Steam-Explosion Pretreated Corncobs Using Mild Mechanochemical Treatments. *Bioresources*, 12, 9183-9197. 10.15376/biores.12.4.9183-9197

Anexos

Argentina: nanocelulosa en el PROCYP (Programa de Celulosa y Papel, Instituto de Materiales de Misiones)

María Cristina Area

*Programa de Celulosa y Papel (PROCYP), Instituto de Materiales de Misiones
(IMAM, UNaM-CONICET), Posadas, Argentina*

El Programa de Celulosa y Papel (PROCYP) integra todas las actividades de investigación, docencia (de pregrado, grado y posgrado), extensión y servicios referidos a Materiales Lignocelulósicos (MLC) del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), dependiente de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Es referente nacional e internacional en el área de Biorrefinerías, producción de bioproductos (ácidos orgánicos, xilitol, otros) y biomateriales (nanocelulosa, nanolignina, bioplásticos, materiales compuestos y moldeados) y biocombustibles (bioetanol, GLV, otros); Tecnología química de materiales fibrosos; Tecnologías limpias para la fabricación de pulpas celulósicas y papeles. Además de las actividades mencionadas anteriormente, se realizan actividades de apoyo a entidades y empresas de todo el país, incluyendo capacitación, trabajos de desarrollo y servicios técnicos.

Su *visión* es constituirse en un centro de referencia académico de nivel internacional en el área de Materiales Lignocelulósicos, sus componentes, procesos y productos, en particular lo concerniente a celulosa y papel. El objetivo general del PROCYP es realizar investigación, docencia, formación de recursos humanos, extensión y vinculación tecnológica en relación con las industrias químicas de la biomasa, en particular, la industria de pulpa y papel. Sus objetivos específicos, involucran la participación activa de todos sus miembros para:

- Efectuar investigaciones aplicadas y desarrollo tecnológico orientadas a la ciencia y tecnología de materiales derivados de recursos lignocelulósicos, incluyendo la fabricación de pulpa y papel, reciclado, productos derivados de papel y biorrefinerías.

- Ejercer la docencia, desarrollando carreras afines con sus temáticas de investigación.
- Formar activamente RR. HH. de grado y posgrado a partir de becas y pasantías de investigación.
- Realizar extensión de sus conocimientos a la sociedad y al medio productivo.
- Ejecutar acciones concretas de vinculación tecnológica con empresas mediante convenios y servicios técnicos.

En cuanto a su infraestructura, cuenta con: laboratorio de preparación de pulpas; laboratorio de pulpa moldeada; laboratorio de microscopía; laboratorio de ensayos físicos de pulpas, papeles y cartones; laboratorio de procesos; laboratorio químico preparativo; laboratorio químico instrumental; laboratorio de biotecnología; laboratorio de bioplásticos; laboratorio de nanotecnología.

El PROCYP ha participado y coordinado proyectos y redes de organismos internacionales (Redes CYTED RIADICYP, RIARED, RICACOR, NANOCELIA, Programas de cooperación SECYT- CAPES, SPU-CAPES, CONICET-CAPES, SECYT-GRICES, MINCYT-BMBF Proyectos CYTED y Eranet-Lac), interactuando con más de 20 países de América y Europa.

Proyectos

El PROCYP participa actualmente de dos grandes proyectos. La creación del BioNA (Centro Interinstitucional Regional Biorrefinerías del Norte Argentino), formado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), la Universidad Nacional de Tucumán (UNT) y el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Los Institutos de CONICET involucrados son el Instituto de Materiales de Misiones (IMAM, UNaM-CONICET), la Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos (PROIMI, UNT-CONICET) y el Instituto de Tecnología Agroindustrial del Noroeste Argentino (ITANOA, EEAOC-CONICET). También participan los Gobiernos provinciales de Misiones y Tucumán, mediante diferentes

acuerdos. Cuenta con dos Sedes operativas: NEA en la provincia de Misiones y NOA en la provincia de Tucumán.

El proyecto involucra la instalación de la Planta Piloto de Biorrefinerías del NEA, que se enmarca en un amplio proyecto institucional de Biorrefinerías que se viene desarrollando en el PROCYP desde hace más de una década. Tiene como objetivo el desarrollo y la optimización de procesos para la producción de biocombustibles, bioproductos y biomateriales a partir de residuos agro y forestoindustriales de la región, junto con el desarrollo de tecnología (equipos y/o componentes específicos), como una etapa intermedia entre las investigaciones I+D+i desarrolladas en laboratorio y la escala industrial integrada a las cadenas de valor actuales de estas industrias. Esto permitirá potenciar el desarrollo industrial de la región, permitiendo la diversificación y el aumento en la rentabilidad de la industria regional y generando fuentes de trabajo y mejoras en las economías regionales.

El Programa posee un *background* de I+D de años de trabajo en laboratorio en el tema y se encuentra en capacidad de instalar un sistema a mayor escala para realizar el diseño y la optimización de procesos y propiedades de los productos y materiales obtenidos, buscando metodologías más eficientes y sustentables de fabricación.

El otro proyecto interinstitucional importante es la creación del Centro Experimental de Economía Circular Disruptiva (CEECD) para el desarrollo de materiales y tecnologías a partir de residuos urbanos y agroforestales.

El CEECD desarrollará sistemas que vinculan la economía del conocimiento con la economía circular de manera disruptiva a través de tecnologías de vanguardia. El centro está orientado a valorizar y tecnologizar, a través de diversas cadenas de valor, los residuos generados en la ciudad de Posadas mediante su reutilización como materia prima para la producción de nuevos materiales. Esto permitirá el acceso a tecnologías para complementar el desarrollo de las áreas y unidades del CEECD. De esta manera se podrá iniciar las tareas de transferencia en ese espacio de trabajo mediante la realización de capacitaciones teóricas y prácticas, de visitas a campo con alumnos de instituciones académicas, y de pasantías.

El objetivo del CEECD es investigar, innovar, transferir y desarrollar procesos sociotecnológicos que favorezcan el modelo circular disruptivo, y sus objetivos particulares son: capacitar a emprendedores sociales, operarios municipales y de empresas, cooperativistas y alumnos de escuelas técnicas; caracterizar materiales recuperados y procesarlos para obtener nuevos materiales; diseñar ecoproductos y certificarlos (INTI, universidades, otros); diseñar e implementar estrategias de gestión de residuos. Participan, la municipalidad de la ciudad de Posadas, el Instituto de Materiales de Misiones (CONICET-UNaM), la Fundación Banco de Residuos del Litoral Argentino, y el Centro Experimental de Producción Arquitecturas Tecnológicas Apropriadas a la Emergencia (UBA). Se busca instalar un modelo de desarrollo productivo local inclusivo capaz de reproducirse, ampliarse y replicarse en otras localidades de la Provincia de Misiones y otras regiones del país. Además de las dos grandes iniciativas anteriores, se mantienen convenios con la Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel, AFCP desde 2014 para el dictado anual de cursos para miembros de las empresas asociadas. También, desde hace más de 40 años se realizan servicios y trabajos de desarrollo para empresas de todo el país.

Nanocelulosa en el PROCYP

Las investigaciones del Programa de Celulosa y Papel involucran la producción y aplicaciones de la nanocelulosa. Entre los trabajos que realizados y publicados —muchos en colaboración con grupos nacionales e internacionales— se encuentran: CNF y CMF a partir de aserrín de pino, *eucaliptus* y bagazo de caña de azúcar; Nanocelulosa (proceso convencional y enzimático) como tinta para impresiones 3D para apósitos y sensores de humedad; CNF y CMF como aditivo papelerero (pulpas industriales); Compuestos con bioplásticos para *packaging*; películas para envases primarios de líquidos alimentarios de un solo uso. Se presentan a continuación los trabajos realizados por miembros del PROCYP sobre Nanocelulosa.

Libro

1. Vallejos, M.E. y Area, M.C. (Editoras). (2019). *Producción y Usos de la Celulosa Nanofibrilada y Microfibrilada*. 1a ed. CYTED. 173 pág. ISBN 978-950-766-140. Descarga gratuita. <http://www.cytmed.org/es/noticias/publicacion-del-libro-producción-y-usos-de-la-celulosa-nanofibrilada-y-microfibrilada>

Este libro fue elaborado con el fin de volcar las experiencias de los dos primeros años de actividad la Red NANOCELIA (2017-18). En él se compendian los textos correspondientes a las presentaciones realizadas en el taller “Introducción a la fabricación y usos de la nanocelulosa”, realizado en la Universidade Federal do Paraná (UFPR) (Centro de Ciências Florestais e da Madeira, 13 y 14 noviembre de 2017, Curitiba, Brasil). Los temas están distribuidos en tres apartados. En el primero se tratan aspectos generales de la producción y usos de la celulosa nanofibrilada y microfibrilada: su producción en el contexto de la bioeconomía y la biorrefinería, se describe la estructura y topoquímica de las fibras, los métodos de deconstrucción de la pared celular, sus usos, aplicaciones y potenciales mercados. En el segundo se presentan algunos de los trabajos realizados por miembros de la red como casos de estudio. Por último, se describen las capacidades de los grupos de trabajo de la Red Temática NANOCELIA-CYTED.

Capítulos

1. Clauser, Nicolás M; Felissia, Fernando F; Area, María C.; Vallejos, María E. (2022). Chapter 2 in “Green Nanomaterials for Industrial Applications”. *Technological and economic barriers of industrial-scale production of nanocellulose*. Eds. Uma Shanker, Manviri Rani, Chaudhery Hussain. Elsevier. ISBN: 9780128232965. <https://www.elsevier.com/books/green-nanomaterials-for-industrial-applications/shanker/978-0-12-823296-5>

La celulosa nanofibrilada y los nanocristales de celulosa han revolucionado el campo de los nanomateriales de base biológica debido a sus características únicas, como superficie específica, propiedades mecánicas,

propiedades ópticas, cristalinidad, rigidez, versatilidad, gelificación, peso ligero, baja toxicidad y biodegradabilidad. Sus potenciales aplicaciones involucran la fabricación de papel, empaques de papel, membranas, absorbentes, aerogeles, hidrogeles, nanocompuestos, entre otros. Sin embargo, en el desarrollo de estos nanomateriales existen preocupaciones como su tendencia a la aglomeración, la escalabilidad limitada de los métodos de producción y los posibles impactos sobre el medio ambiente y la salud humana. Por ello se ha centrado una intensa investigación en estos materiales para convertirlos en potenciales candidatos a la rentabilidad del sector industrial. Se deben enfrentar desafíos críticos para lograr la producción industrial y comercialización de nanocelulosa, tales como materia prima de bajo costo, fabricación respetuosa con el medioambiente, mayores costos de producción, secado económico de suspensiones de nanocelulosa, redispersión más fácil, falta de estandarización internacional a lo largo de la cadena de suministro, rapidez y falta de métodos de caracterización costosos en los procesos de producción, falta de colaboración entre productores y usuarios potenciales, coordinación deficiente de esfuerzos entre el gobierno, la industria y la academia, y la necesidad de un empuje relevante del mercado. En este sentido, con el enfoque correcto, suficientes recursos, investigación y desarrollo deberían ser suficientes para lograr una producción a escala industrial con costos de producción competitivos. Este capítulo analiza las principales barreras tecnológicas y económicas para la implementación comercial/industrial de la producción de nanocelulosa en el marco de la industria papelera y la biorrefinería.

2. Ehman, N., Vallejos, M.E., Area, M.C. (2022). *Top-Down Production of Nanocellulose from Environmentally Friendly Processes*. In: Shanker, U., Hussain, C.M., Rani, M. (eds) *Handbook of Green and Sustainable Nanotechnology*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-69023-6_46-1

La producción de partículas de tamaño nanométrico a partir de pulpa o desechos lignocelulósicos y otra biomasa de celulosa implica técnicas *top-down* (de arriba hacia abajo). La primera etapa es el fraccionamiento de la biomasa, que es la primera oportunidad para aplicar métodos más

amigables con el medioambiente. El agua subcrítica o el CO₂ supercrítico son métodos sencillos para extraer hemicelulosas y extractivos. Un proceso desarrollado recientemente consiste en la eliminación de la lignina mediante tratamiento químico con gamma-valerolactona para obtener una fracción celulósica altamente purificada, que evita etapas posteriores de blanqueo y facilita el proceso de nanofibrilación. Los métodos ecológicos más estudiados para la producción de nanocelulosa son el pretratamiento enzimático de fibras celulósicas y métodos oxidantes alternativos. Los disolventes eutécticos profundos son más eficientes que algunos disolventes tradicionales o la hidrólisis oxidativa en un solo recipiente para obtener tamaños nanocristalinos que minimizan la generación de aguas residuales. Este capítulo cubre los procesos y reactivos más amigables con el medioambiente que se han reportado para la producción de nanocelulosa, incluido el fraccionamiento de la materia prima. Las propiedades reportadas de la nanocelulosa producida por pretratamientos con solventes verdes son similares a las obtenidas por reactivos químicos tradicionales como la oxidación TEMPO. Es así que el futuro de la producción de nanocelulosa a partir de procesos respetuosos con el medioambiente es prometedor.

3. Area, M. C. (2019). Fibras: Estructura y Topoquímica. pp. 20-35. En: Vallejos, M.E. y Area, M.C. (Editoras). *Producción y Usos de la Celulosa Nanofibrilada y Microfibrilada*. 1a ed. CYTED. 173 pág. ISBN 978-950-766-140.

Los árboles y cañas pueden considerarse materiales lignocelulósicos compuestos, formados por una estructura celulósica embebida en hemicelulosas y lignina. La cristalinidad de la celulosa permite la formación de fibrilas poliméricas estables (fibrilas elementales), que son arreglos cristalinos por asociación de las moléculas de celulosa en láminas apiladas. Varias fibrilas elementales se reagrupan en sistemas mayores denominados microfibrilas y estas se unen en macrofibrilas mediante hemicelulosas y pectinas, que se estructuran formando la red tridimensional que conforma las paredes celulares unidas por lignina. Para obtener nanopartículas a partir de los materiales lignocelulósicos, es necesario abrir la estructura

de la pared de la fibra mediante diferentes tratamientos. Por ejemplo, los nanocristales de celulosa (CNC) se obtienen por hidrólisis con ácido concentrado. Las dimensiones de los nanocristales varían entre 200-400 nm de longitud y menos de 10 nm de ancho. Si se aplica a una pulpa celulósica blanqueada un tratamiento de oxidación química particular seguido de una acción mecánica intensa, se separarán partículas celulósicas de tamaño nanométrico con zonas cristalinas y amorfas y algo de hemicelulosas, denominadas celulosa nanofibrilada (CNF) o nanocelulosa, con anchos entre 20 y 100 nm y longitudes de micrómetros. Finalmente, la celulosa microfibrilada (CMF) se obtiene por tratamiento puramente mecánico de una pulpa, con diámetros que no superan los 1000 nm. Los tres tipos de partícula conforman globalmente la llamada “nanocelulosa”.

Artículos

1. Ehman, N., Ponce de León, A., and Area, M. C. (2023). “Fractionation stream components of wood-based biorefinery: New agents in active or intelligent primary food packaging?” *BioResources Editorial* 18(4), 6724-6726. <https://doi.org/10.15376/biores.18.4.6724-6726>

La conservación antes del consumo es un factor de vital importancia en la vida útil de los alimentos. Los factores ambientales que aceleran el deterioro de los alimentos son la humedad, el oxígeno, la luz, la suciedad y los agentes microbianos. Actualmente, la función principal de un contenedor de alimentos es aislar los alimentos del medioambiente. Los envases de alimentos frecuentes en el mercado incluyen materiales plásticos con una alta barrera que impide el paso de oxígeno, vapor de agua y líquidos. Sin embargo, los eventos relacionados con la salud (como el SARS-COVID) y la contaminación ambiental (contaminación plástica en el océano) cambiaron la demanda de envases de los consumidores. La gente no solo busca envases de alimentos más respetuosos con el medioambiente sino también que sus alimentos tengan menos conservantes y, a su vez, estén bien protegidos de agentes externos que puedan amenazar su conservación. Este motivo permite la aparición de futuros envases alimentarios en

el mercado. La opción más estudiada para materiales a base de celulosa en envases activos es la nanocelulosa como agente activo de barrera, que se puede aplicar a frutas o verduras como recubrimiento. Sin embargo, la incorporación de nanocelulosa en envases activos es principalmente una matriz o agente de refuerzo.

2. Ehman, N. V., Aguerre, Y. S., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Area, M. C. (2023). Nanocellulose addition to recycled pulps in two scenarios emulating industrial processes for the production of paperboard. *Maderas-Cienc Tecnol*, 25, 1–14. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2023000100438>

Este estudio evalúa la incorporación de nanocelulosa en un empaste para cartón emulando dos escenarios de procesos industriales. Incluye la producción de cartón de 170 g/m², utilizando mezclas de fracciones de fibra corta y fibra larga a partir de pulpas recicladas con aditivos típicos de fábrica. En todos los casos, se añadió 3 % en peso de nanocelulosa a las suspensiones de pulpa. El primer escenario implicó tres tipos de adición de nanocelulosa en una mezcla de pulpas de 78 % de fibra larga y 22 % de fibra corta. El segundo escenario incluye la adición de dos tipos de nanocelulosa a una pulpa de fibra larga sin refinar para producir un cartón multicapa. Se evaluaron el tiempo de drenaje y las propiedades físico-mecánicas de las láminas. La nanocelulosa mejoró las propiedades mecánicas en todos los casos. Los índices de tracción y explosión aumentaron un 19 % y 28 % en el Escenario 1 y hasta un 60 % y 43 % en el Escenario 2, respectivamente. Los valores más bajos en propiedades mecánicas para el Escenario 1 se atribuyeron al efecto del sistema de retención. Un nuevo sistema de retención que utiliza un polímero catiónico con una alta densidad de carga disminuye hasta un 79 % el tiempo de drenado.

3. Clauser, N.M., Felissia, F.E., Area, M.C., Vallejos, M.E., Design of nano and micro fibrillated cellulose production processes from forest industrial wastes in a multiproduct biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*, 167, 1-14, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.003>

La necesidad de desarrollar materiales de base biológica a partir de materias primas renovables requiere previo diseño y evaluación de los procesos de producción de estos nuevos y prometedores productos de valor agregado. La celulosa nano y microfibrilada (NFC y MFC, respectivamente) son dos de estos nuevos productos que podrían revolucionar la industria de base biológica. En el presente trabajo se analizó la producción de NFC y CMF en una biorrefinería multiproducto a partir de aserrín de eucalipto. Se determinó que es posible obtener 308 kg de NFC o MFC, 169 kg de jarabe de xilosa y alrededor de 220 kg de lignina por tonelada de aserrín seco. La inversión requerida para las alternativas analizadas de NFC y MFC está entre 40 - 44 millones de dólares y los valores de VPN están entre 30 y 60 millones de dólares. La alternativa más atractiva es la producción de NFC, jarabe de xilosa y lignina (alternativa III de NFC). Los costos de producción más importantes corresponden a enzimas y energía (para NFC y MFC, respectivamente). Además, se determinó que con los esquemas propuestos para una disponibilidad de aserrín de <20 000 toneladas secas por año, es posible obtener valores de VPN > 0.

4. González G., Ehman N.V., Aguerre Y., Gallegos S., Namikata da Fonte A.P., Bolzón, G., Pereira M., Carneiro M., Vallejos M.E., Felissia F.E., Area M.C., (2021). *Quality of microfibrillated cellulose produced from unbleached pine sawdust pulp as an environmentally friendly source. Waste and Biomass Valorization*. Published online: 27 October 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01615-7>

La implementación de biorrefinerías de residuos de aserraderos es una oportunidad en países o regiones con un alto índice de forestación. La celulosa microfibrilada (MFC) es un producto de alto valor que se puede obtener a partir de la fracción celulósica. Sin embargo, muchos aspectos críticos involucrados en su producción y caracterización aún no están claros. Este estudio analiza las propiedades físicas y morfológicas de MFC obtenidos en laboratorio de diferentes fuentes, entre ellas, pulpas industriales de maderas duras y blandas y pulpas de aserrín de pino provenientes de procesos convencionales y no convencionales, con el objetivo de evaluar y predecir la relación entre las características del pulpas y las de la

MFC. Se determinaron las dimensiones de la MFC y las propiedades de sus suspensiones (viscosidad, transmitancia, otras). Los resultados mostraron que la pulpa de aserrín de pino sin blanquear es una materia prima de bajo costo y respetuosa con el medioambiente para la producción de MFC y que esta MFC se puede producir con menos energía y en menor escala que la MFC a partir de pulpas industriales. Se evaluó un Análisis de Componentes Principales (PCA), mostrando que las pulpas de pino a partir de aserrín producen MFC de características similares a las pulpas de pino convencionales a partir de astillas (alta transmitancia relativa, microfibrillas cortas y de pequeño diámetro visibles con el microscopio óptico), por lo que la longitud de la fibra de la pulpa original no es tan relevante como el alto ancho y coarseness de la fibra.

5. Ehman, N. V., Felissia, F. E., Tarrés, Q., Vallejos, M. E., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., & Area, M. C. (2020). Effect of nanofiber addition on the physical–mechanical properties of chemimechanical pulp handsheets for packaging. *Cellulose*, 27(18). <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03207-5>.

Se evaluó el efecto de la adición de nanofibras sobre las propiedades físico-mecánicas de pulpas quimimecánicas industriales. Las nanofibras se obtuvieron a partir de dos pulpas comerciales producidas mediante tratamientos tradicionales (pulpa kraft blanqueada a partir de astillas de pino y pulpa soda/oxígeno blanqueada de bagazo de caña de azúcar), y dos pulpas experimentales provenientes de esquemas de biorrefinería (pulpa de aserrín soda/etanol sin blanquear y pulpa de aserrín soda/oxígeno sin blanquear). Las nanofibras (3 % en peso) se agregaron en pulpas tomadas de dos posiciones del flujo de aproximación que simulaban el proceso real de la máquina de papel. Se encontraron correlaciones significativas entre las características de las nanofibras de celulosa y propiedades como la capacidad de drenaje de la suspensión de pulpa y las propiedades físico-mecánicas. El aumento en el grado de fibrilación produjo una disminución significativa en la capacidad de drenaje de las suspensiones de pulpa (el rendimiento de nanofibrilación, la transmitancia, la viscosidad con una consistencia del 0,5 % y el contenido de carboxilo se correlacionaron po-

sitivamente con °SR, mientras que la turbidez y el potencial ξ mostraron correlaciones negativas). La incorporación de nanofibras aumentó el índice de tracción (hasta un 21 %), el índice de explosión (23-37 %), el módulo E (hasta un 17 %), el CMT (hasta un 27 %), el RCT (hasta un 28 %), y valores de prueba de compresión de tramo corto de hasta 23 % en hojas de laboratorio con nanofibras de pulpa kraft blanqueada. Se encontró una correlación positiva entre el índice de tracción y el rendimiento de nanofibrilación, y entre el módulo E y la viscosidad a una consistencia del 0,5 % para todas las pulpas y se encontró una relación lineal alta entre ambas variables para las nanofibras de pulpas de pino. Finalmente, los valores de permeabilidad al aire disminuyeron hasta un 80 % respecto al control.

6. Tarres, Q., Area, M. C., Vallejos, M. E., Ehman, N. V., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P. (2020). Lignocellulosic nanofibers for the reinforcement of brown line paper in industrial water systems. *Cellulose*, 27(18), 10799-10809. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03133-6>

La adición de celulosa nanofibrilada en la producción de papel requiere atención a su dispersión y retención durante el proceso de formación del papel, y esto comúnmente se facilita mediante el uso de agentes de retención. El desempeño de los agentes de retención, que comúnmente tienen una carga catiónica, se ve afectado por la presencia de sustancias disueltas y coloidales en el agua de proceso. En el proceso de producción de papel a nivel industrial, especialmente cuando se utiliza papel reciclado, se encuentran en el agua una gran cantidad de sustancias disueltas y coloidales. Una alta proporción de estas sustancias tienen carga negativa y comúnmente se denominan basura aniónica. Su presencia aumenta la conductividad y densidad de carga del agua, lo que influye negativamente en la retención de nanofibras de celulosa. En la producción de papel marrón, algunas fibras ya han sido refinadas en al menos un ciclo de fabricación de papel anterior. En este sentido, las fibras recicladas tienen una capacidad reducida para beneficiarse del refinado al haber sufrido daños morfológicos. Por otro lado, se ha descubierto que la adición de nanofibras lignocelulósicas en la producción de papel marrón es útil para mejorar sus propiedades y prolongar su vida útil. En este trabajo se ha evaluado la influencia de dife-

rentes niveles de desechos aniónicos en el agua en la retención de nanofibras. Los resultados demostraron su viabilidad como agente reforzante en aguas con alto contenido de desechos aniónicos, mediante la adición de un sistema de captura.

7. Ehman, N. V., Lourenço, A. F., McDonagh, B. H., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Ferreira, P. J. T., Cinga Carrasco, G., Area, M. C. (2020). Influence of initial chemical composition and characteristics of pulps on the production and properties of lignocellulosic nanofibers. *International journal of biological macromolecules*, 143, 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.165>

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar la influencia de la composición química inicial (glucanos, lignina, xilano y mananos), la viscosidad intrínseca y los grupos carboxilato de las pulpas en el proceso de producción y las propiedades finales de las nanofibras lignocelulósicas (LCNF). Los materiales de partida fueron pulpas de aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar, sometidos a procesos de pulpado convencional y altamente oxidados. Los LCNF se obtuvieron mediante oxidación mediada por TEMPO y fibrilación mecánica con un triturador coloidal. Para caracterizar el LCNF se utilizaron el grado de nanofibrilación, el contenido de carga química, la reología, la perfilometría láser, la cristalinidad y la microscopía de fuerza atómica. Los grupos carboxilato, hemicelulosas y lignina de las pulpas iniciales fueron factores importantes que afectaron el proceso de producción de LCNF. Los resultados revelaron que la viscosidad intrínseca y los grupos carboxilato de las pulpas iniciales afectaron el proceso de producción de LCNF, mientras que la lignina y las hemicelulosas influyeron en la viscosidad de las suspensiones acuosas de LCNF, la rugosidad de las películas de LCNF y el contenido de grupos carboxilato de LCNF.

8. Kangas, H., Felissia, F. E., Filgueira, D., Ehman, N. V., Vallejos, M. E., Imlauer, C. M., Lahtinen, P., Area, M. C., Chinga-Carrasco, G. (2019). 3D Printing High-Consistency Enzymatic Nanocellulose Obtained from a Soda-Ethanol-O₂ Pine Sawdust Pulp. *Bioengineering* 2019, 6(3), 60; <https://doi.org/10.3390/bioengineering6030060>

Pulpas soda-etanol preparadas a partir de aserrín de pino procedente de residuos forestales se trataron según una tecnología de fibrilación enzimática de alta consistencia para fabricar nanocelulosa. La nanocelulosa obtenida se caracterizó y se utilizó como tinta para la impresión tridimensional (3D) de diversas estructuras. También se probó su capacidad de absorción de humedad y citotoxicidad, como pruebas preliminares para evaluar su idoneidad para vendajes para heridas y aplicaciones similares. Durante el tratamiento enzimático de alta consistencia se descubrió que solo el tratamiento de la pulpa de pino deslignificada con O_2 producía fibrilación a escala nanométrica. Para las pruebas de impresión 3D fue necesario fluidificar aún más el material. Mediante la impresión 3D fue posible fabricar varias estructuras a partir de nanocelulosa enzimática de alta consistencia. Sin embargo, la capacidad de absorción de agua de las estructuras fue menor que la observada anteriormente con estructuras de nanocelulosa porosas, lo que indica que se necesita una mayor optimización del material. Se descubrió que el material no era citotóxico, por lo que mostraba potencial como material para apósitos para heridas y para imprimir modelos de tejido.

9. Chinga-Carrasco, G., Ehman, N. V., Filgueira, D., Johansson, J., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Håkansson, J., Area, M. C. (2019). Bagasse-A major agro-industrial residue as potential resource for nanocellulose inks for 3D printing of wound dressing devices. *Additive Manufacturing*, 28, 267-274. ISSN: 2214-8604. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.014>

El bagazo de caña de azúcar, un residuo abundante, suele quemarse como fuente de energía. Sin embargo, siempre que se apliquen procesos de fraccionamiento, adecuados y sostenibles, el bagazo se puede utilizar como fuente principal de nanofibrillas de celulosa (CNF). En este estudio exploramos la producción de tintas CNF para impresión 3D mediante tecnología de escritura directa de tinta. La CNF se probó contra la línea celular de fibroblastos L929 y se confirmó que la CNF de las fibras de bagazo a la soda no tiene potencial citotóxico. Además, se demostró que el alginato y el Ca^{2+} provocaron cambios dimensionales significativos en las construcciones impresas en 3D. Las rejillas de CNF-alginato mostraron

expansión lateral después de la impresión y luego se contrajeron debido a la reticulación con el Ca^{2+} . Se cuantificó la liberación de Ca^{2+} de las construcciones CNF y CNF-alginato, proporcionando así más información sobre la CNF como portador de Ca^{2+} . Esto, combinado con la impresión 3D, ofrece potencial para dispositivos de apósitos personalizados para heridas, es decir, construcciones hechas a medida que se pueden adaptar a una forma específica, dependiendo de las características del tratamiento de curación de la herida.

10. Syrový, T., Maronová, S., Kuberský, P., Ehman, N. V., Vallejos, M. E., Pretl, S., Felissia, F.E., Area, M.C. & Chinga-Carrasco, G. (2019). Wide range humidity sensors printed on biocomposite films of cellulose nanofibril and poly (ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, 136(36), 47920. ISSN: 1097-4628. DOI: 10.1002/APP.47920

Se prepararon películas de nanofibrillas de celulosa (CNF) a partir de corrientes secundarias generadas por la industria de la caña de azúcar, es decir, bagazo. Se utilizaron dos procesos de fraccionamiento con fines comparativos: (1) soda y (2) pretratamientos con agua caliente y soda. Se aplicó oxidación mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo para facilitar la nanofibrilación de las fibras de bagazo. Se eligió poli(etilenglicol) (PEG) como plastificante para mejorar la ductilidad de las películas CNF. Se utilizaron CNF pura y películas biocompuestas (CNF y 40 % PEG) para la fabricación de sensores autónomos de humedad. Los sensores de humedad basados en CNF mostraron un alto cambio de impedancia, dentro de cuatro órdenes de magnitud, en respuesta a una humedad relativa (HR) del 20 al 90 %. El uso de plastificantes tuvo un impacto en la cinética del sensor. Mientras que los sensores de película biocompuesta mostraron un tiempo de respuesta ligeramente mayor, el tiempo de recuperación de estos sensores plastificados fue dos veces más corto en comparación con los sensores sin PEG. Este estudio demostró que los flujos secundarios agroindustriales pueden formar la base para aplicaciones de alta gama, como sensores de humedad, con potencial para, por ejemplo, aplicaciones de embalaje y vendajes para heridas.

11. Chinga-Carrasco, G., Ehman N., Pettersson J., Vallejos, M.E., Brodin M.W., Felissia F.E., Håkansson J., Area, M.C., Pulping and pretreatment affect the characteristics of bagasse inks for 3D printing. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (3) 4068–4075, 2018. ISSN: 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b04440

El bagazo es un residuo agroindustrial subutilizado con un gran potencial como materia prima para la producción de nanofibrillas de celulosa (CNF) para una variedad de aplicaciones. En este estudio, hemos evaluado la idoneidad del bagazo para la producción de CNF para impresión tridimensional (3D). Primero, las fibras de pulpa se obtuvieron a partir de bagazo utilizando dos métodos de fraccionamiento, soda y tratamiento hidrotérmico combinado con soda. En segundo lugar, las fibras de la pulpa se trataron previamente mediante oxidación mediada por TEMPO utilizando dos niveles de oxidación con fines comparativos. Finalmente, las CNF fueron caracterizadas en detalle y evaluadas como tintas para impresión 3D. Los resultados muestran que las CNF producidas a partir de fibras obtenidas mediante tratamiento hidrotérmico y pulpado a la soda estaban menos nanofibrilados que el material correspondiente producido mediante pulpado a la soda. Sin embargo, la muestra de CNF obtenida de la pulpa de soda fue citotóxica, aparentemente debido a un mayor contenido de partículas de sílice. Todos los materiales del CNF se pudieron imprimir en 3D. Concluimos que el CNF no citotóxica producida a partir de bagazo tratado hidrotérmicamente y pulpado a la soda puede usarse potencialmente como tintas para la impresión 3D de dispositivos biomédicos.

12. Tarrés, Q., Area, M.C., Vallejos M.E., Ehman, N.V., Delgado Aguilar, M., Mutjé, P., Key role of anionic trash catching system on the efficiency of lignocellulose nanofibers in industrial recycled slurries. *Cellulose*, 25 (1), 357–366, 2017. ISSN: 0969-0239. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1589-y>

La transformación de papel reciclado en materiales de embalaje se está convirtiendo en una de las actividades más importantes de las fábricas de

papel. Sin embargo, el uso de papel reciclado como materia prima provoca un aumento importante de sustancias coloidales disueltas en las aguas industriales, conocidas como basura aniónica, lo que aumenta enormemente la conductividad del agua y la demanda catiónica, perturbando la función de los agentes de retención comúnmente utilizados (almidón catiónico, poliacrilamidas catiónicas). Por otro lado, varios investigadores demostraron que las nanofibras lignocelulósicas (LCNF) pueden usarse como refuerzo en la fabricación de papel, pero su retención puede verse afectada por desechos aniónicos. Este trabajo tiene como objetivo estudiar la viabilidad técnica de la aplicación de nanofibras de lignocelulosa de paja de triticale en suspensiones de fibras recicladas a escala industrial. Para ello, se propuso un sistema complejo de retención de LCNF para mejorar la eficiencia del refuerzo de LCNF. Los resultados muestran que con la adición de solo 1,5 % (p/p) de LCNF, es posible cumplir con los requisitos físico-mecánicos del test liner comercial, y la adición de 4,5 % de LCNF permitiría la reducción del peso base y aditivos o el desarrollo de aplicaciones con mayores exigencias mecánicas.

13. Tarrés, Q., Ehman, N.V., Vallejos M.E., Area, M.C., Delgado Aguilar, M., Mutjé, P., Lignocellulosic nanofibers from triticale straw: the influence of hemicelluloses and lignin in their production and properties. *Carbohydrate Polymers*, 163 (5), 20–27, 2017. ISSN: 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.017>

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la influencia del contenido de hemicelulosas y lignina en la producción de nanofibras lignocelulósicas (LCNF) a partir de paja de triticale. Las pajas de triticale fueron digeridas y luego gradualmente deslignificadas, preservando la mayor cantidad posible de hemicelulosas. La LCNF obtenida se caracterizó y utilizó como aditivo de resistencia del papel, observándose que las hemicelulosas y la lignina tienen un papel clave en las propiedades finales de la misma, así como en su potencial reforzante como aditivo del papel, obteniendo LCNF con el mismo potencial de refuerzo del papel que la CNF obtenido por Oxidación mediada por TEMPO ((2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il)oxilo).

14. Ehman, N.V., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., Mutjé, P. (2016). From pine sawdust to cellulose nanofibers. *Cellulose Chemistry and Technology*. 50 (3-4) 361-367. ISSN: 0576-9787. [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT3-4\(2016\)/p.361-367.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT3-4(2016)/p.361-367.pdf)

La tecnología de biorrefinería es una alternativa actual a la industria basada en el petróleo para producir energía, productos químicos y materiales. El uso de residuos lignocelulósicos forestales y agrícolas como materia prima para generar productos de valor agregado se ha convertido en un tema de gran interés debido a su renovabilidad y disponibilidad. El aserrín de pino es un candidato prometedor como materia prima para biorrefinerías. Estos residuos, procedentes de la industrialización primaria de la madera, están disponibles en grandes cantidades, a bajo coste y actualmente se queman al aire libre. El objetivo de este estudio fue obtener nanofibras de celulosa (CNF) a partir de aserrín de pino. Se aplicaron métodos de deslignificación a la pulpa hasta alcanzar un número kappa inferior a 1. La CNF se produjo mediante la combinación de pretratamiento químico (TEMPO-oxidación) y desestructuración mecánica en un homogeneizador. Una vez producida la CNF con diferentes grados de oxidación, se determinó el grado de polimerización, la demanda catiónica, la tasa de carboxilo y el rendimiento de fibrilación con el fin de evaluar el efecto del grado de oxidación sobre las propiedades finales de la misma. La CNF obtenida como aditivo de resistencia del papel se estudió mediante la evaluación del aumento de las propiedades mecánicas del papel.

15. Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., Ehman, N.V., Tarrés, Q., Mutjé, P., Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate Polymers* 139 (2016) 99–105. ISSN: 0144-8617. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.004>

Se obtuvo celulosa nanofibrilada a partir de la fracción celulósica del aserrín de eucalipto. El proceso de fraccionamiento implicó la eliminación parcial de hemicelulosas y lignina. La CNF se obtuvo mediante oxidación

TEMPO con NaOCl en medio básico seguido de homogeneización mecánica. La CNF se utilizó posteriormente como agente de resistencia en seco en pulpa de eucalipto sin blanquear y sin refinar. La adición de 3, 6 y 9 % en peso de CNF aumentó linealmente el índice de tracción de las hojas manuales a aproximadamente 55 N m g⁻¹ a 35°SR, compatible con la operabilidad de la máquina papelera. Las otras propiedades mecánicas también aumentaron sustancialmente y la porosidad disminuyó moderadamente. La superficie específica estimada y el diámetro promedio de estas CNF fueron de 60 m² g⁻¹ y de 41,0 nm, respectivamente. La adición de 9% en peso de CNF produjo un aumento en la resistencia mecánica, equivalente al producido por el refinado con PFI a 1600 revoluciones.

España: Nanocelulosa y otros productos de alto valor añadido en BIOPREN (Bioprocess and Products Engineering)

*Eduardo Espinosa Víctor
Ramón Morcillo Martín
Zoilo González Granados
Andrea Lucena Opaço
Jorge de Haro Niza
Alejandro Rodríguez Pascual*

*BioPrEn Group (RNM 940), Área de Ingeniería Química, Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN), Campus de Excelencia Agroalimentario (CeIA3)
Universidad de Córdoba, Córdoba, España*

El grupo de investigación Bioprocess and Products Engineering (BIOPREN) está formado por seis profesores de la Universidad de Córdoba, España, como personal permanente. Engloba diversas líneas de investigación como son:

- Biorreactores
- Tecnología de la fermentación
- Tecnología de los alimentos
- Vinagre
- Bacterias acéticas.
- Biorrefinería de materiales lignocelulósicos.
- Valorización de residuos agroindustriales.
- Beneficio de celulosa, hemicelulosa y lignina

En este capítulo se va a hacer un resumen de la actividad investigadora desarrollada por la línea de investigación Biorrefinería de materiales lignocelulósicos de la industria agroalimentaria. Esta línea comenzó a funcionar en el año 2007 de la mano del actual catedrático de universidad, Dr. Alejandro Rodríguez Pascual, en aquella época contratado Ramón y Cajal del Ministerio de Ciencia del Gobierno de España. Surgió como evolución

natural de una línea anterior que investigaba en el uso de la fracción celulósica de estos residuos agroalimentarios con fines papeleros. Así, en 2007 se empieza a investigar en la valorización y uso integral de estos recursos naturales, en aras de un aprovechamiento integral y desarrollo sostenible de la mano de la bioeconomía circular.

Es sabido el enorme potencial de aplicación que estos residuos procedentes de la actividad agroalimentaria tienen, principalmente a través de las fracciones mayoritarias; celulosa, hemicelulosa y lignina.

Varios son los pilares sobre los que se cimenta el trabajo llevado a cabo por el grupo de investigación;

- Alcanzar un desarrollo sostenible real, mediante la búsqueda y empleo de procesos sencillos, simples y ambientalmente favorables.
- Aportar valor añadido a la actividad agroalimentaria, mediante la valorización de los residuos, introduciéndolos en el ciclo económico.
- Generar conocimiento que pueda implementarse en los núcleos rurales, motor de la actividad económica en muchos lugares del mundo, aumentando la necesidad de mano de obra cualificada, lo que ayudará a luchar contra la despoblación que se viene sufriendo.

En lo que sigue se muestra una selección de los múltiples resultados obtenidos por el grupo de investigación, con especial énfasis al excitante mundo de la nanocelulosa, pero sin dejar de lado el concepto de biorrefinería. Así, se presentan los resultados más relevantes agrupados bajo la fracción mayoritaria estudiada.

Celulosa

Fabricación de papel a partir de materias primas alternativas. Luis Jiménez y Alejandro Rodríguez. 2008. Libro Edita Ecopapel SL, imprime Andupal SA, SE 7355-2008

En este libro se detalla las investigaciones llevadas a cabo relacionadas con los siguientes objetivos:

- 1) Estudio de la producción y localización de diversos materiales lignocelulósicos no convencionales para la producción de papel, con la finalidad de aportar información acerca del volumen de materias primas

disponibles y del emplazamiento más idóneo para una futura planta industrial de producción de pasta de papel.

- 2) Estudio del almacenamiento de materiales lignocelulósicos, pues por lo general estos se recolectan durante breves períodos de tiempo y luego deben de procesarse durante todo el año, con la doble finalidad de evitar un gran stock de productos terminados y de aprovechar la capacidad de la instalación industrial.
- 3) Caracterización físico-química de los materiales lignocelulósicos, con el objeto de valorar su potencial aplicación para la fabricación de pastas celulósicas de papel.
- 4) Obtención de pastas de diferentes materiales lignocelulósicos alternativos utilizando diversos procesos que implican el empleo de diferentes reactivos químicos, con la finalidad de obtener pastas de papel con características aceptables y al mismo tiempo preservar lo mejor posible el medioambiente.
- 5) Caracterización físico-química de las pastas celulósicas obtenidas en los diferentes tipos de pasteado de materiales lignocelulósicos alternativos, para valorar sus posibles aplicaciones.
- 6) Formación y caracterización física de las hojas de papel obtenidas de las pastas de los diferentes materiales lignocelulósicos considerados, para valorar la bondad de los citados materiales y de los procesos utilizados en la fabricación de las pastas.
- 7) Estudio del refinado de las pastas celulósicas obtenidas de materiales lignocelulósicos alternativos, con la finalidad de discernir si esta operación es necesaria para el acondicionamiento y mejora de las características de las citadas pastas.
- 8) Estudio del blanqueo de las pastas de los diferentes materiales lignocelulósicos alternativos, utilizando reactivos químicos distintos al cloro y caracterizando las pastas blanqueadas y las hojas de papel procedentes de ella, con la finalidad de conseguir papeles con blancuras y propiedades de resistencia aceptables sin perturbar el medioambiente.

Rice straw pulp obtained by using various methods. Rodríguez, A. Moral, A. Serrano, L. Labidi, J. Jiménez, L. 2008. *Bioresource Technology* 99, 2881-2886, doi:10.1016/j.biortech.2007.06.003

La paja de arroz se utilizó como materia prima alternativa para obtener pulpas celulósicas. El despulpado se realizó utilizando reactivos clásicos como la sosa (con antraquinona y parabenzoquinona como aditivos), hidróxido de potasio y proceso Kraft. Los contenidos de holocelulosa, α -celulosa y lignina de la paja de arroz (60, 7, 4, 2 y 21,9 % en peso, respectivamente) son similares a los de algunas materias primas leñosas, como el pino y el eucalipto, y a varios materiales no madereros, como las podas de olivo, la paja de trigo y los tallos de girasol. Se realizaron pruebas de pulpa utilizando sosa, sosa y antraquinona al 1 % en peso, sosa y parabenzoquinona al 1 % en peso, y proceso Kraft bajo dos conjuntos diferentes de condiciones de operación, a saber: (a) una concentración de reactivo de 10 wt %, 170 °C y 60 min; y (b) 15 wt % de reactivo, 180 °C y 90 min. La relación sólido/líquido fue de 6 en ambos casos. Las hojas de papel fabricadas de pulpa extraída por cocción con sosa (15 % en peso) y AQ (1 % en peso) a 180 °C y 90 min mostraron los mejores resultados para el índice de drenado (grado Schopper), la longitud de rotura, alargamiento e índice de estallido (a saber, 23 °SR, 3494 m, 3,34 % y 2,51 kN/g, respectivamente).

Organosolv ethanolamine pulping of olive wood. Influence of the process variables on the strength properties. Jiménez, L. Rodríguez, A. Serrano, L. Moral, A. 2008. *Biochemical Engineering Journal* 39, 230-235, doi:10.1016/j.bej.2007.09.006

En este trabajo se informa de la influencia de las variables independientes en el despulpado de las podas de olivo [la temperatura de cocción (165-195 °C), tiempo (30-90 min), concentración de etanolamina (5-15 %), concentración de sosa (2,5-7,5 %) y relación líquido/sólido (4-6)], sobre el rendimiento y el número kappa de las pulpas, y la longitud de rotura, el índice de estallido y el índice de desgarro de las hojas de papel resultantes. Mediante un diseño factorial compuesto central, se obtuvieron ecuaciones que relacionan cada variable dependiente con las diferentes variables independientes reproduciendo los resultados experimentales de las variables dependientes con errores inferiores al 15 %. Estas ecuaciones pudieron utilizarse para encontrar las condiciones de operación, de forma que, operando con valores no demasiado altos de estas, con los consiguientes

menores costes de capital y de operación, se pudieran obtener pulpas con propiedades de resistencia aceptables. La optimización del rendimiento de la pasta, del número kappa y de las propiedades de resistencia de las hojas de papel resultantes implica la utilización de condiciones bastante diferentes en cada caso. La obtención de hojas de papel con una resistencia aceptable y el ahorro de capital inmovilizado mediante el uso de instalaciones más pequeñas y menos reactivos químicos implica utilizar una concentración media de sosa y valores bajos de todas las demás variables independientes. De este modo, el rendimiento es un 22,2 % menor, el número kappa 42,5 % más alto, y la longitud de rotura, el índice de estallido y el índice de desgarrar 6,2, 29,1 y 29,6 %, respectivamente, más bajos que sus valores óptimos.

Alternative raw materials and pulping process using clean technologies. Jiménez, L., Rodríguez, A. Pérez, A. Moral, A. Serrano, L. 2008. *Industrial Crops and Products*, 28 11-16, doi:10.1016/j.indcrop.2007.12.005

En este trabajo, se caracterizaron varias materias primas no convencionales para la fabricación de pasta en términos de su contenido en holocelulosa, α -celulosa, lignina, extraíbles de etanol y benceno, cenizas y agua caliente y solubles de sosa al 1 %. Además, se caracterizó la pulpa obtenida de cada material utilizando una concentración de etilenglicol del 65 % a 180 °C durante 75 min, seguido de un refino a 1500 revoluciones en un refinador PFI, todo ello compatible con las instalaciones existentes para procesos de fabricación de pasta Kraft y de sosa. Se ha caracterizado los sarmientos de vid, los tallos de algodón, la *Leucaena leucocephala* y el *Chamaecytisus proliferus* como materias primas para la fabricación de pasta de papel y encontramos que *Ch. proliferus* y los tallos de algodón son los mejores para el propósito previsto por su mayor contenido en holocelulosa (79,73 y 72,86 %) y α -celulosa (45,37 y 58,48 %), y su menor contenido en extraíbles de etanol-benceno (2,64 y 1,42 %), solubles en agua caliente (2,79 y 3,33 %) y solubles en sosa al 1 % (16,67 y 20,34 %). Estas propiedades dieron lugar a un mayor rendimiento de la pulpa y, por tanto, a un uso eficiente de estos dos tipos de materia prima. Se caracterizaron las hojas de papel obtenidas de las diferentes pulpas y las de *Ch. proliferus* resultaron

ser las mejores en general, ya que presentaban una mayor longitud de rotura (4644 m), alargamiento (2,87 %), índice de rotura (2,46 kN/g), índice de desgarró (0,33mNm²/g) y brillo (49,92 % ISO). Además, la pulpa de *Ch. proliferus* se obtuvo con un alto rendimiento (62,88 %). Por otro lado, los sarmientos de vid proporcionaron los resultados más pobres entre las materias primas estudiadas.

Soda pulp and fuel gases synthesis from *Hesperaloe funifera*. Sánchez, Rafael., Rodríguez, Alejandro., Requejo, Ana., Ferrer, Ana, Navarro, Enrique. 2009. *Bioresource Technology*, 101, 7032-7040,

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la idoneidad del *Hesperaloe funifera*, una materia prima alternativa, para su uso en la producción de pasta y papel mediante un proceso con sosa-antraquinona. Se estudió la influencia de las variables de operación (temperatura (155-185 °C), tiempo de cocción (20-60 min) y concentración de sosa (5-15 %), con una adición constante del 1 % de antraquinona y una relación líquido/sólido de 8, sobre las propiedades de las pulpas y las hojas de papel obtenidas. Finalmente, los licores de cocción se acidificaron para separar las fracciones sólidas que se sometieron a pirólisis y gasificación para obtener gases de síntesis y combustible. *H. funifera* contiene poca lignina y abundante α -celulosa; esto, junto con las características morfológicas de sus fibras, la convierten en una materia prima potencialmente muy útil para la fabricación de papel.

Valorization of agricultural residues by fractionation of their components.

Luis Jiménez, Alejandro Rodríguez. 2010. *The Open Agriculture Journal*, 4, 125-134

La producción conjunta de los residuos agrícolas más abundantes en España (paja de cereales, tallos de girasol, sarmientos de vid, tallos de algodón, podas de olivos, naranjos y melocotoneros, y residuos hortícolas y afines) asciende a más de 50 millones de toneladas al año, de las cuales más del 20 % se generan solo en Andalucía. Los residuos agrícolas deben ser eliminados por varias razones, entre las que se encuentran el hecho de que favorecen la contaminación y el crecimiento de plagas, ocupan

grandes extensiones de terreno, y dificultan las labores agrícolas. Lo ideal sería que el método de eliminación utilizado permitiera emplear sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) o su potencial energético químico. Los residuos agrícolas pueden valorizarse convirtiendo sus componentes de forma conjunta (combustión, pirólisis, gasificación, licuefacción) o por separado (fraccionamiento). El método más útil para explotar estos componentes por separado consiste en aislar las fibras de celulosa para la fabricación de papel. En los últimos tiempos, este método de valorización ha dado lugar al desarrollo del concepto de biorrefinería. La biorrefinería implica el fraccionamiento o separación de los diferentes componentes lignocelulósicos de los residuos agrícolas con vistas a su aprovechamiento integral en lugar de la mera utilización de la fibra de celulosa para obtener productos papeleros. La biorrefinería sustituye los métodos clásicos de fabricación de pasta a base de reactivos Kraft, sulfito y sosa por un tratamiento hidrotérmico seguido de un proceso de fabricación de pasta organosolv. El tratamiento hidrotérmico proporciona una fase líquida que contiene productos de descomposición de la hemicelulosa [tanto oligómeros como monómeros (glucosa, xilosa, arabinosa)] y una fase sólida rica en celulosa y lignina. En cambio, el proceso organosolv da una fracción sólida (pulpa) y una fracción líquida residual que contiene lignina y otras sustancias útiles para diversos fines.

Cellulosic pulps of cereal straws as raw material for the manufacture of ecological packaging. Fátima Vargas, Zoilo González, Rafael Sánchez, Luis Jiménez, Alejandro Rodríguez. 2012. *BioResources*, 7(3), 4161-4170

En este trabajo se testaron pajas procedentes de diferentes cereales para evaluar su idoneidad para ser usada en la fabricación de envases rígidos mediante procesos de termoformado y horno de convección. Se testaron paja de trigo, maíz, colza, cebada y avena, encontrando comportamientos similares en cuanto a los rendimientos del proceso y las propiedades mecánicas.

Orange tree prunings as raw material for the cellulose production by kraft process. Zoilo González, Fátima Vargas, Luis Jiménez, Alejandro Rodríguez. 2013. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47 (7-8), 603-611

El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de las variables de operación en el pasteado Kraft de podas de naranjo, tales como la temperatura (155-185 °C), el tiempo de procesado (40-90 min) y la concentración de álcali activo (10-16 %) a valores constantes de la relación líquido-sólido, concentración de antraquinona y concentración de sulfuro de 8:1, 1 % y 20 %, respectivamente, sobre el rendimiento de la pulpa, el contenido de lignina, el número Kappa y la viscosidad de las pastas y el índice de tracción, el índice de ruptura, el índice de desgarró y la blancura de las hojas de papel. Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para estimar los parámetros o constantes de la ecuación para el modelo neuronal difuso. Las predicciones del rendimiento, el número Kappa, el contenido de lignina, la viscosidad, el índice de tracción, el índice de ruptura, el índice de desgarró y la blancura difieren en menos de 9, 8, 21, 14, 17, 21, 9 y 6 % de sus respectivos valores experimentales.

Nanocelulosa

Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBBF nanopaper. Ana Ferrer, Ilari Filpponen, Alejandro Rodríguez, Janne Laine, Orlando J. Rojas. 2012. Bioresource Technology, 125, 249-255.

Se produjeron diferentes pulpas de celulosa a partir de tratamientos químicos sin azufre de las fibras de palma vacías (EPFBBF), un subproducto del procesamiento del aceite de palma. Las pulpas se microfluidizaron para su deconstrucción en celulosa nanofibrilada (NFC) y se fabricó nanopapel utilizando un dispositivo de sobrepresión. Las características morfológicas y estructurales de las NFC obtenidas se caracterizaron mediante fuerza atómica y microscopía de barrido. Se compararon las propiedades físicas y las interacciones con el agua de tres pulpas diferentes se compararon con las del nanopapel obtenido a partir de la correspondiente NFC. Las características químicas y morfológicas distintivas y las consiguientes propiedades del nanopapel fueron generadas por las fibras EPFBBF. Los grados de NFC obtenidos se compararon favorablemente con los materiales asociados típicamente producidos a partir de fibras de made-

ra blanqueadas. Menor absorción de agua, mayor resistencia a la tracción (107-137 MPa) y módulo elástico (12-18 GPa), lo que abre la posibilidad de valorización de este biorrecurso ampliamente disponible.

Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. Ana Ferrer, Elisabet Quintana, Ilari Filpponen, Iina Solala, Teresa Vidal, Alejandro Rodríguez, Janne Laine, Orlando J. Rojas. 2012. *Cellulose*, 19; 2179-2193

Fibras de abedul no blanqueadas (UN), blanqueadas con oxígeno y totalmente blanqueadas (FB) con un contenido de lignina residual del 3, 2 y 1 %, respectivamente, fueron utilizadas para producir celulosa nanofibrilada (NFC) y nanopapel mediante un dispositivo de sobrepresión. El índice de tracción, la elongación y el módulo elástico del nanopapel fueron comparados, así como el efecto de los componentes residuales de la pared celular. En condiciones de fabricación similares, UN NFC produjo nanopapeles con una densidad de $0,99 \text{ g/cm}^3$ superior a la del NFC FB ($0,7 \text{ g/cm}^3$). Este se tradujo en una permeabilidad al aire mucho menor en el caso del nanopapel UN (1 y 11 mL/min para las muestras UN y FB respectivamente). Fundamentalmente, estas observaciones se atribuyen a las fibrillas más finas producidas durante la microfluidización de las fibras UN en comparación con las de las fibras de menor rendimiento (anchura AFM de 8 y 17 nm y áreas superficiales de 124 y 98 m^2/g para NFC de fibras UN. Como resultado, los valores de tensión a la rotura, y de energía absorbida de los nanopapeles de fibras de alto rendimiento son claramente superiores a los de las fibras blanqueadas NFC. Las interacciones del agua con la superficie y material a granel se vieron afectadas por la composición química y la estructura de las nanofibrillas. Mientras que los nanopapeles UN presentaron mayores ángulos de contacto con el agua, su capacidad de sorción (y la tasa de absorción de agua) fue mucho mayor que los medidos para el nanopapel de FB NFC. Estas y otras observaciones que se presentan en esta contribución se relacionan con la capacidad de absorción mecánica de la lignina en la microfluidización de alto cizallamiento y la presencia de heteropolisacáridos residuales.

Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. E. Espinosa, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, I. González, P. Mutjé, A. Rodríguez. 2016. *Cellulose*, 23(1), 837-852, DOI 10.1007/s10570-015-0807-8.

El presente trabajo estudia la viabilidad de la paja de trigo como materia prima para la fabricación de nanofibras de celulosa y su aplicación como aditivo en la fabricación de papel. La paja de trigo se pasteó en condiciones alcalinas y la pulpa resultante se utilizó como materia prima para la producción de nanofibras lignocelulósicas (LCNF). Las nanofibras se fabricaron mediante un intenso batido mecánico seguido de una homogeneización a alta presión. Las LCNF producidas se caracterizaron y aplicaron a la suspensión papelera a base de celulosa de la paja de trigo. Las hojas de papel fabricadas se analizaron respecto de sus propiedades físicas y mecánicas. Los resultados indicaron que la resistencia del papel mejoraba tras la adición de LCNF, la densidad aumentó y la porosidad se redujo. Estas mejoras en las propiedades (excepto el índice de desgarro) son significativas porque se lograron con un menor grado de fibrilación en comparación con los trabajos anteriores en los que se utilizaron LCNF como refuerzo.

Isolation and characterization of lignocelluloses nanofibers from different wheat straw pulps. Rafael Sánchez, Eduardo Espinosa, Juan Domínguez-Robles, Javier Mauricio Loaiza, Alejandro Rodríguez. 2016. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 1025-1033.

La paja de trigo se pasteó bajo diferentes procesos: Sosa (100 °C, 7 % NaOH, 150 min), Kraft (170 °C, 16 % de alcalinidad, 25 % de sulfidez, 40 min), y Organosolv (210 °C, 60 % de etanol, 60 min). Una vez obtenidas las pulpas, se aislaron las nanofibras de lignocelulosa (LCNF) mediante un proceso mecánico y una oxidación mediada por TEMPO, seguida de una homogeneización a alta presión. Tras el proceso de fabricación de la pulpa, estas se caracterizaron determinando su composición química. La caracterización de las pulpas indica que el proceso a la sosa es el que, a pe-

sar de producir una menor deslignificación, retiene gran parte de las hemicelulosas en la pulpa, siendo este contenido un factor clave en el proceso de nanofibrilación. En cuanto a las LCNF obtenidas por proceso mecánico, las nanofibras aisladas a partir de pulpa de paja de trigo Organosolv (OWP) y de pulpa de paja de trigo Kraft (KWP) presentan valores bajos de rendimiento de nanofibrilación, superficie específica y mayor diámetro. Sin embargo, las nanofibras aisladas a partir de la pulpa de paja de trigo de sosa (SWP) alcanzan valores mucho más altos para estos parámetros y presentan un diámetro de 14 nm, menor que las obtenidas por oxidación mediada por TEMPO a partir de la OWP. En general, se obtienen diámetros más pequeños en el LCNF oxidado por TEMPO. Este trabajo concluye que el contenido de lignina no afecta en gran medida a la obtención de LCNF, como sí lo hace el contenido de hemicelulosa, por lo que es acertado utilizar un proceso de pulpeo suave.

The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: from residue to value-added products. Quim Tarrés, Eduardo Espinosa, Juan Domínguez-Robles, Alejandro Rodríguez, Pere Mutjé, Marc Delgado-Aguilar. 2017. *Industrial Crops and Products*, 99, 27-33 CLAVE: A, doi:10.1016/j.indcrop.2017.01.021

Cada año, la industria agroalimentaria produce millones de toneladas de residuos lignocelulósicos, que podrían ser valorizados por su composición. Teniendo en cuenta el ciclo económico, esta valorización es cada vez más necesaria e importante. El plátano de Canarias (*Musa acuminata* var. Cavenish) es un ejemplo de ello. Su producción anual es de unas 400 000 toneladas, lo que se traduce en 320 000-400 000 toneladas de residuos de hojas de plátano. Este residuo puede representar una importante fuente de materia prima para la producción de productos de valor añadido, como las micro/nanofibras lignocelulósicas (LCMNF) para diferentes aplicaciones. Sin embargo, cuando se utiliza un residuo como materia prima para productos de valor añadido, la tasa máxima de aprovechamiento tiene que lograrse en términos de producir la mínima cantidad de subresiduo. En este sentido, el presente trabajo pretende producir LCMNF a partir de

pulpa de residuos de hojas de plátano y evaluar su potencial de refuerzo y los costes de producción para el sector de la fabricación de papel. Por primera vez, se producirán LCMNF de alto contenido en lignina con la misma capacidad de refuerzo que los CMNF preparados a partir de pulpa leñosa y blanqueada, utilizando metodologías bajo el paraguas de la bioeconomía, la valorización de residuos y el crecimiento sostenible. Los resultados obtenidos en mostraron que la presencia de altos contenidos de lignina y hemicelulosas promueve la fibrilación, dando lugar a LCMNF con el mismo potencial de refuerzo que los obtenidos a partir de madera y métodos oxidativos. Además, los LCMNF obtenidos tenían menores costes de producción que los anteriores y presentaron un mayor rendimiento en términos de materia prima.

The effect of pre-treatment on the production of lignocellulosic nanofibers and their application as a reinforcing agent in paper. Eduardo Espinosa, Juan Domínguez-Robles, Rafael Sánchez, Quim Tarrés, Alejandro Rodríguez. 2017. *Cellulose*, vol. 24 (6), 2605-2618 doi:10.1007/s10570-017-1281-2

En este trabajo, se produjeron tres nanofibras lignocelulósicas (LCNF) a partir de paja de trigo sin blanquear mediante diferentes pretratamientos: mecánico, enzimático y TEMPO [(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-il) radical oxi]. Las diferentes LCNF fueron caracterizadas: composición química (FTIR), estructura cristalina (XRD), degradación térmica (TGA), morfológica (TEM), y su efecto de refuerzo en lodos de fabricación de papel. El pretratamiento utilizado para obtener LCNF mostró diferencias significativas en el rendimiento de nanofibrilación (37-95 %), el contenido en carboxilo (74-362 $\mu\text{mol/g}$), demanda catiónica (428-1116 $\mu\text{eq/g}$), y en sus dimensiones (7-14 nm), la estabilidad térmica y la estructura. En cuanto a la aplicación como refuerzo en papel, las LCNF obtenidas por oxidación mediada por TEMPO produjeron un mayor efecto de refuerzo que los otros LCNF. Sin embargo, los LCNF obtenidos por proceso mecánico produjeron un aumento similar de las propiedades mecánicas de las hojas de papel debido a su elevada longitud, en comparación con las LCNF obtenidas por oxidación mediada por TEMPO.

A comparative study of the suitability of different cereal straws for lignocellulose nanofibers isolation. Eduardo Espinosa, Rafael Sánchez, Rocío Otero, Juan Domínguez-Robles, Alejandro Rodríguez. 2017. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 990-999, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.156>

El objetivo de este trabajo es estudiar la idoneidad de diferentes pulpas de paja de cereales de sosa (trigo, cebada, maíz y avena) para producir nanofibras de lignocelulosa (LCNF). Para el estudio de la influencia de la composición y las características físicas, se caracterizaron las pulpas, observando que las características físicas no influyen en el proceso de nanofibrilación. Sin embargo, la composición de las fibras juega un papel clave, principalmente el contenido de hemicelulosa. Las LCNF producidas fueron caracterizadas: estructura química (FTIR), cristalinidad (XRD), estabilidad térmica (TGA), tamaño (DLS) y estabilidad coloidal (ZP). Las TO-LCNF son los que presentan mayores rendimientos de nanofibrilación y menor tamaño de nanofibras, sin embargo, presentan baja cristalinidad, estabilidad térmica y una mayor despolimerización en comparación con las otras LCNF. El contenido de lignina permite una mayor estabilidad térmica, $<330\text{ }^{\circ}\text{C}$, que el CNF del mismo tamaño, $<250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las TO-LCNF presentan suspensiones más estables ($\text{ZP} < -25\text{ mV}$) debido a su mayor carga superficial (grupos COO^-). La técnica AF4 se utilizó para determinar eficazmente el tamaño de las muestras polidispersas de LCNF evitando los errores cometidos por las técnicas convencionales. Además, se observa que las pajas de trigo y cebada presentan la mayor homogeneidad en las muestras de LCNF, siendo el trigo el que presenta los mejores valores en la producción de LCNF bajo los tres pretratamientos.

Rapidly growing vegetables as new sources for lignocellulose nanofibre isolation: Physicochemical, thermal and rheological characterisation. Eduardo Espinosa, Rafael Sánchez, Zoilo González, Juan Domínguez-Robles, Begoña Ferrari, Alejandro Rodríguez. 2017. *Carbohydrate Polymer*, 175, 27-37 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.055>

Los vegetales de rápido crecimiento podrían ser una fuente abundante y barata de biomasa lignocelulósica para la producción de nanofibras de lignocelulosa (LCNF). El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad de utilizar *Chamaecytisus proliferus* y *Leucaena leucocephala* para el aislamiento de LCNF por medio de la oxidación mecánica, enzimática y de oxidación mediada por TEMPO. La caracterización de las nanofibras muestra que hay diferencias significativas en la producción de LCNF dependiendo de la materia prima y el pretratamiento utilizado. Los análisis XRD y FTIR muestran que la homogeneización tiene un fuerte efecto negativo en el índice de cristalinidad. Sin embargo, el mayor contenido de lignina del tagasaste (10 %) protege la fibra, provocando una menor disminución de la cristalinidad. La estabilidad térmica del LCNF también se ve afectada por el alto contenido de lignina en el caso del tagasaste, que presentó temperaturas máximas de degradación de 340-315 °C, superiores a las de la *leucaena* (330-310 °C). Se observó un fuerte comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento en la mayoría de los LCNF, lo que reveló un gran grado de interconectividad en la red tipo gel.

Recycled fibers for fluting production: the role of lignocellulosic micro/nanofibers of banana leaves. Eduardo Espinosa, Quim Tarrés, Juan Domínguez-Robles, Marc Delgado-Aguilar, Pere Mutjé, Alejandro Rodríguez. 2018. *Journal of Cleaner Production*, 172, 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.174>

El reciclaje se está convirtiendo en una de las principales actividades de la industria papelera para paliar el consumo de recursos naturales. Sin embargo, con el proceso de reciclaje, las fibras experimentan daños estructurales debido a los fenómenos de hornificación y al refinamiento mecánico. El presente trabajo tiene como objetivo comparar el efecto del refinado mecánico durante los ciclos de reciclaje, para recuperar las propiedades mecánicas originales del papel con la incorporación de micro/nanofibras lignocelulósicas (LCMNF) procedentes de residuos de hojas de plátano. Para ello, el papel industrial tipo *flutting* se sometió a un ciclo de reciclado comparando el efecto de la intensidad creciente de la refinación PFI con la incorporación de adiciones de LCMNF que iban del 1,5 al 4,5 % en peso.

Además, con el objetivo de demostrar que el proceso propuesto podría ser plausible a gran escala, se utilizó agua de proceso con alta conductividad y densidad de carga para compararla con el agua del grifo, normalmente utilizada a escala de laboratorio. Los resultados mostraron que la incorporación de 1,5 % en peso de LCMNF era suficiente para recuperar las propiedades originales del papel acanalado (un valor de longitud de rotura superior a 3443 m) con un bajo impacto en la drenabilidad de la pasta (54 °SR). Al mismo tiempo, no se produjeron daños estructurales en los compuestos fibrosos, lo que implica que la vida útil de los productos de papel puede incrementarse con éxito. Las dosis más altas dan lugar a papeles con propiedades mecánicas significativamente mejoradas, lo que abre la oportunidad de adoptar estrategias respetuosas con el medioambiente, como la disminución del peso base o, por otro lado, de alcanzar nuevos nichos de mercado manteniendo el peso base.

Environmentally friendly lignocellulose nanofibres from barley Straw. Montserrat Juárez, Rafael Sánchez, Eduardo Espinosa, Juan Domínguez-Robles, Isabel Bascón-Villegas and Alejandro Rodríguez. 2018. *Cellulose Chemistry and Technology*, 52, 7-8, 589-595

Debido a la concienciación medioambiental de nuestra sociedad, este trabajo explora la posibilidad de obtener productos de alto valor añadido a partir de residuos agrícolas, como la paja de cereal. La materia prima elegida para este estudio fue la paja de cebada, que fue pasteada mediante un proceso Specel®. Este proceso utiliza como reactivo sosa (7 % sobre el material seco). La composición química tanto de la paja de cebada como de la pulpa sin blanquear se determinó mediante diferentes parámetros (extractos de alcohol, α -celulosa, hemicelulosas, lignina y cenizas). Las nanofibras de lignocelulosa (LCNF) se obtuvieron sometiendo la pasta celulósica a un pretratamiento mecánico, seguido de una etapa de homogeneización a alta presión. Las LCNF producidas se caracterizaron en cuanto al rendimiento de la nanofibrilación, la viscosidad, la demanda catiónica y el contenido de carboxilo. Las LCNF se añadieron a una pasta celulósica empleada en la industria para fabricar papel, eucalipto virgen (pasta de madera dura Kraft blanqueada), en cantidades de 1, 3 y 5 % como refuerzo. Se

fabricaron hojas de papel y se caracterizaron en cuanto a sus propiedades mecánicas. Los resultados indicaron que la resistencia del papel mejoró tras la adición de LCNF.

Nanocellulose-Based Inks-Effect of Alginate Content on the Water Absorption of 3D Printed Constructs. Eduardo Espinosa, Daniel Filgueira, Alejandro Rodríguez, Gary Chinga-Carrasco. 2019. *Bioengineering* 6, 65; doi:10.3390/bioengineering6030065

Se utilizaron nanofibras de celulosa (CNF) oxidadas (TEMPO) como tinta para la impresión tridimensional (3D) de estructuras porosas con potencial como apósitos para heridas. Se incorporó alginato (10, 20, 30 y 40 % en peso) a la formulación para facilitar la reticulación iónica con cloruro de calcio (CaCl_2). El efecto de dos concentraciones diferentes de CaCl_2 (50 y 100 mM). Los hidrogeles impresos en 3D se liofilizaron para producir aerogeles que se sometieron a pruebas de absorción de agua. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) demostraron que cuanto mayor era la concentración del reticulante, mayor era la definición de las pistas impresas. Los aerogeles basados en CNF mostraron una notable capacidad de absorción de agua. Aunque la incorporación de alginato y la reticulación con CaCl_2 provocó la contracción de las construcciones impresas en 3D, el método dio lugar a estructuras porosas adecuadas para la absorción de agua y humedad. Se concluye que las estructuras de bio-compuesto impresas en 3D tienen características prometedoras para los dispositivos de apósitos para heridas.

Production of lignocellulose nanofibers from wheat straw by different fibrillation methods. Comparison of its viability in cardboard recycling process. Eduardo Espinosa, Fleur Rol, Julien Bras, Alejandro Rodríguez. 2019. *Journal of Cleaner Production* 239 118083
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118083>

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar varios métodos de producción de nanocelulosa a partir de la pulpa de soda de paja de trigo. La paja de trigo se pasteó en NaOH al 7 % s.m.s, a una relación líquido/sólido

do de 10/1 a 100 °C durante 150 min para obtener pulpa semiquímica sin blanquear. Las nanofibras de lignocelulosa se produjeron por fibrilación en un homogeneizador de alta presión, una trituradora de fricción ultrafina o una extrusora de doble tornillo de fibra de celulosa previamente extraída de la pulpa. La optimización de la producción de nanofibras de lignocelulosa con la extrusora de doble husillo requirió el uso de un pretratamiento enzimático. Los tres métodos de fibrilación y las nanofibras de lignocelulosa resultantes se caracterizaron en términos de morfología, cristalinidad, estabilidad térmica, estructura química y propiedades mecánicas. Añadiendo nanofibras de lignocelulosa en proporciones del 1,5 al 4,5 % a la pulpa de cartón reciclada se encontró que mejoraran considerablemente las propiedades mecánicas de la pasta reciclada, incluso en relación con el refinado de la pasta. Así, la adición de nanofibras de lignocelulosa duplicó el módulo de Young y el índice de rotura. La viabilidad técnica La viabilidad técnica y energética de ambos procesos se examinó para evaluar la idoneidad de los diferentes métodos de producción de nanocelulosa para producir agentes de refuerzo de cartón en comparación con los métodos convencionales de refinado mecánico. Esta tecnología proporciona un proceso de producción económicamente más viable y competitivo que el refinado mecánico industrial para mejorar el proceso de reciclaje del cartón, a un coste menor, y aumentar los ciclos máximos de reciclaje que puede soportar el producto.

PVA/(ligno)nanocellulose biocomposite films. Effect of residual lignin content on structural, mechanical, barrier and antioxidant properties. Eduardo Espinosa, Isabel Bascón Villegas, Antonio Rosal, Fernando Perez-Rodriguez, Gary Chinga Carrasco, Alejandro Rodríguez. 2019. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 197–206 DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.262

Se aislaron nanocelulosas con y sin lignina residual a partir de paja de trigo. Además, se estudió el efecto de la oxidación mediada por TEMPO en la producción de nanocelulosa con lignina. Las diferentes nanocelulosas se utilizaron como agentes de refuerzo en películas de poli(alcohol vinílico). Se evaluaron la morfología, la cristalinidad, la microestructura

de la superficie, las propiedades de barrera, la transmisión de la luz y las propiedades mecánicas y antioxidantes. La translucidez de las películas se redujo con la adición de nanocelulosa, pero la capacidad de bloquear la luz UV aumentó del 10 % para el PVA al 50 % utilizando nanocelulosa con lignina, y al 30 % para las muestras sin lignina. Las propiedades mecánicas aumentaron considerablemente, sin embargo, para cargas superiores al 5 % se observó una tendencia negativa presumiblemente debido a una agrupación de componentes de nanocelulosa en la matriz de PVA. Las propiedades barrera mejoraron con el uso de nanocelulosa, especialmente en pequeñas cantidades (1-3 %). La capacidad antioxidante de las películas aumentó hasta un 10 % utilizando nanocelulosa con lignina, en comparación con el 4,7 % con PVA.

Use of multi-factorial analysis to determine the quality of cellulose nanofibers. Effect of nanofibrillation treatment and residual lignin content. Eduardo Espinosa, Fleur Rol, Julien Bras, Alejandro Rodríguez. 2020. Cellulose Special Issue on “Nanocellulose characterization, production and use” <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03136-3>

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de diferentes procesos de nanofibrilación en las propiedades de las nanofibras de celulosa de paja de trigo, y analizar el efecto de la lignina en la calidad de la nanocelulosa y en las características de las películas producidas. La paja de trigo se sometió a un proceso de pasteo a la sosa (NaOH), obteniendo pasta celulósica sin blanquear. La pasta celulósica se blanqueó con NaClO₂ para eliminar la lignina de la fibra. Tanto blanqueada y sin blanquear se utilizó para obtener nanocelulosa utilizando un pretratamiento mecánico (refinado PFI) y tratamientos, (homogeneización a alta presión, extrusora de doble tornillo y trituradora de fricción ultrafina). El efecto de los tratamientos de nanofibrilación y el contenido de lignina residual en la producción de nanofibras de celulosa se analizó mediante una caracterización profunda. Se utilizó un índice de calidad multifactorial para nanofibras de celulosa producidas para permitir un estudio comparativo entre diferentes fuentes, procesos y características. Además, se realizó un estudio energético del proceso de producción para los distintos tratamientos. Las diferentes nanofibras se

utilizaron para producir películas basadas en nanofibras de celulosa y caracterizadas con el fin de establecer una relación entre las características de las nanofibras de celulosa y las características del producto final.

Production of Cellulose Nanofibers from Olive Tree Harvest-a Residue with Wide Applications. Mónica Sánchez-Gutiérrez, Eduardo Espinosa, Isabel Bascón-Villegas, Fernando Pérez-Rodríguez, Elena Carrasco and Alejandro Rodríguez. 2020. *Agronomy, SI Pretreatment and Bioconversion of Crop Residues* 10, 696; doi:10.3390/agronomy10050696

Con el objetivo de identificar nuevas fuentes para producir nanofibras de celulosa, se propuso la biomasa de poda del olivo (OTPB) para su valorización como fuente sostenible de celulosa. La OTPB fue obtenida con un proceso a la sosa para la purificación de la celulosa y para facilitar la deslaminación de la fibra en el proceso de nanofibrilación. Se utilizó pulpa no blanqueada y blanqueada para estudiar el efecto de la lignina en la producción de nanofibras de celulosa mediante diferentes pretratamientos (mecánico y oxidación mediada por TEMPO). La homogeneización a alta presión se utilizó como tratamiento de nanofibrilación. Se observó que para el pretratamiento mecánico, la presencia de lignina en la fibra produce una mayor fibrilación, dando lugar a una anchura menor que la conseguida con la fibra blanqueada. En el caso de la oxidación mediada por TEMPO, las características de la nanofibra de celulosa muestran que la presencia de lignina tiene un efecto adverso en la oxidación de la fibra, resultando en una menor nanofibrilación. Se observó que la cristalinidad de las nanofibras es menor que la de la fibra original, especialmente para las nanofibras no blanqueadas. El contenido de lignina residual dio lugar a una mayor estabilidad térmica de las nanofibras de celulosa, especialmente para las obtenidas por oxidación mediada por TEMPO. Las características de las nanofibras de celulosa obtenidas en este trabajo identifican una puerta de entrada a muchas posibilidades de agentes de refuerzo en suspensiones de papel y matrices poliméricas.

Industrial application of orange tree nanocellulose as papermaking reinforcement agent. Eduardo Espinosa, Rafael Isaías Arrebola, Isabel

Bascón-Villegas, Mónica Sánchez-Gutiérrez, Juan Domínguez-Robles, Alejandro Rodríguez. 2020. *Cellulose*, SI “Nanocellulose characterization, production and use”, 27(18), 10781-10797 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03353-w>

El objetivo de este trabajo fue estudiar la viabilidad de utilizar la poda del naranjo para obtener nanofibras de lignocelulosa (LCNF) y su aplicación en el proceso de reciclaje del cartón. La poda del naranjo fue tratada con un proceso ecológico (13 % de NaOH sobre la materia seca, con una relación líquido/sólido de 8, 170 °C y 40 min). La pulpa celulósica obtenida se utilizó para el aislamiento de LCNF mediante dos diferentes pretratamientos, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) (TOLCNFs), y el refinado mecánico (Mec-LCNF), seguidos de por un tratamiento de homogeneización a alta presión. El efecto de refuerzo producido por la adición de LCNF en la fibra reciclada del cartón se comparó con otras técnicas industriales convencionales como adición química y el batido mecánico. Se demostró que la oxidación mediada por TEMPO produce una mayor delaminación en la fibra durante su nanofibrilación, obteniendo nanofibras de menor anchura y con mayor superficie específica. La adición de LCNF, especialmente TOLCNF presenta efectos de refuerzo comparables a los conseguidos por batido mecánico para las diferentes propiedades mecánicas, con la ventaja de no modificar la fibra físicamente y aumentar el número de ciclos de reciclado. El análisis económico de ambos tratamientos muestra que a pesar de que el coste del Mec-LCNF es ligeramente superior, se presenta como una alternativa al batido mecánico para su uso en el proceso de reciclado del cartón.

Horticultural plant residues as new source for lignocellulose nanofibers isolation. Application on recycling paperboard process. Isabel Bascón-Villegas, Eduardo Espinosa, Rafael Sánchez, Quim Tarrés, Fernando Pérez-Rodríguez, Alejandro Rodríguez. 2020. *Molecules*, SI *Lignocellulosic Biomass*, 25, 3275; doi:10.3390/molecules25143275

Los residuos de plantas hortícolas (tomate, pimiento y berenjena) fueron identificados como nuevas fuentes de nanofibras de lignocelulosa

(LCNF). La pulpa celulósica se obtuvo a partir de los distintos residuos vegetales mediante un proceso respetuoso con el medioambiente, energéticamente sostenible, sencillo y con bajo consumo de reactivos químicos. Se analizó la composición química de las pulpas obtenidas para estudiar su influencia en el proceso de nanofibrilación. Las fibras celulósicas se sometieron a dos pretratamientos, mecánico y oxidación mediada por TEMPO(2,2,6,6-Tetrametil-piperidina-1-oxil), seguido de una homogeneización a alta presión para producir diferentes nanofibras de lignocelulosa. A continuación, las LCNF se caracterizaron en términos de rendimiento de nanofibrilación, demanda catiónica, contenido de carboxilo, morfología, cristalinidad y estabilidad térmica. La idoneidad de cada materia prima para producir nanofibras de lignocelulosa se analizó desde el punto de vista de cada pretratamiento. La oxidación mediada por TEMPO se identificó como un pretratamiento más eficaz para producir LCNF, sin embargo, produce una disminución de la estabilidad térmica del LCNF. Los diferentes LCNF se añadieron como agente de refuerzo en el cartón reciclado y se compararon con la mejora producida por el batido mecánico industrial. El análisis de las propiedades mecánicas de las hojas de papel muestra que la adición de LCNF como agente de refuerzo en el proceso de reciclaje del cartón es una alternativa viable al batido mecánico, consiguiendo un mayor efecto de refuerzo y aumentando el ciclo de vida de los productos.

Cellulose Nanofibers from Olive Tree Pruning as Food Packaging Additive of a Biodegradable Film. Mónica Sánchez-Gutiérrez, Isabel Bascón-Villegas, Eduardo Espinosa, Elena Carrasco, Fernando Pérez-Rodríguez and Alejandro Rodríguez. 2021. *Foods*, 10, 1584. <https://doi.org/10.3390/foods10071584>

Se obtuvo una película de envasado biodegradable, mediante la técnica de *solvent casting*, que contiene nanofibras de celulosa procedentes de la poda del olivo, un subproducto de la producción de aceitunas. La nanocelulosa se añadió al alcohol polivinílico (PVA) para mejorar las propiedades tecnológicas de la película compuesta como material de envasado de alimentos. La nanocelulosa se obtuvo a partir de pulpa no blanqueada y blanqueada mediante un tratamiento mecánico y TEMPO. Se determinó la estructura cristalina y química, microestructura superficial, propiedades

barrera a los rayos UV y a los gases, ópticas, mecánicas y antioxidantes, así como la estabilidad térmica. En cuanto a las propiedades ópticas, la barrera a los rayos UV aumentó del 6 % en el caso de la película de PVA pura al 50 % y al 24 % para la nanocelulosa sin blanquear y blanqueada, respectivamente. La capacidad antioxidante aumentó significativamente en las películas de nanocelulosa mecánica sin blanquear (5,3 %) en comparación con la película de PVA puro (1,7 %). En cuanto a las propiedades mecánicas, la resistencia a la tracción de las películas de nanocelulosa mecánica sin blanquear al 5 % fue significativamente mayor que la de las películas de PVA puro. Del mismo modo, las películas de nanocelulosa aumentaron la estabilidad térmica y mejoraron las propiedades de barrera, reduciendo la permeabilidad al vapor de agua en un 38-5 %, y presentando una barrera al oxígeno comparable a la capa de aluminio de aluminio y las películas de plástico. Nuestros resultados apoyan el uso de las películas desarrolladas como un material alternativo para el envasado de alimentos.

Effect of enzymatic treatment (endo-glucanases) of fiber and mechanical lignocellulose nanofibers addition on physical and mechanical properties of binderless high-density fiberboards made from wheat straw. Eduardo Espinosa, Quim Tarrés, Dyna Theng, Marc Delgado-Aguilar, Alejandro Rodríguez, Pere Mutjé. 2021. *Journal of Building Engineering*, Volume 44, 103392. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103392>

Los tableros de fibra se utilizan en una gran variedad de aplicaciones que pueden ser tanto para interior como para exterior. Sin embargo, su producción implica el consumo de fibras de madera vírgenes y el uso y producción de adhesivos a base de formaldehído, con el consiguiente impacto sobre el medioambiente y la salud. La eliminación de estos adhesivos da lugar a una pérdida significativa de las propiedades físico-mecánicas. Para hacer frente a estos importantes problemas, se estudia la utilización de paja de trigo, un residuo agrícola, como materia prima para la producción de tableros de fibra sin aglutinante. Como alternativa al adhesivo sintético, se ha estudiado el tratamiento enzimático de la fibra y la adición de nanofibras de lignocelulosa (LCNF), así como su combinación. Los diferentes tratamientos producen un importante aumento de las propie-

dades mecánicas frente a la fibra sin tratar y al tablero de fibras comercial, siendo la combinación de ambos la que presenta los mejores resultados. Por separado, el tratamiento enzimático produce un mayor efecto reforzante que la adición de LCNF. En términos de estabilidad estructural, la adición de LCNF y las combinaciones de tratamiento muestran los mejores resultados para la absorción de agua y el hinchamiento del espesor. Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de obtener tableros de fibra sin adhesivos sintéticos con propiedades mecánicas muy superiores a los tableros de fibra comerciales como resistencias a la flexión superiores a 100 MPa, módulo de flexión 5,5 GPa, unión interna 1,6 MPa, y 122,52 kJ/m² de resistencia al impacto con un coste añadido estimado de 1 €/m³.

Lignocellulose Nanofibre Obtained from Agricultural Wastes of Tomato, Pepper and Eggplants Improves the Performance of Films of Polyvinyl Alcohol (PVA) for Food Packaging. Isabel Bascón-Villegas, Mónica Sánchez-Gutiérrez, Fernando Pérez-Rodríguez, Eduardo Espinosa, Alejandro Rodríguez. 2021. *Foods, Section Food Security and Sustainability, SI Value Added Products from Agro-Food Residues*, 10, 3043. <https://doi.org/10.3390/foods10123043>

Las películas formuladas con alcohol polivinílico (PVA) (biopolímero sintético) se reforzaron con nanofibras de lignocelulosa (LCNF) procedentes de residuos de producción vegetal (biopolímero natural). Las LCNF se obtuvieron mediante un pretratamiento mecánico y químico con 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) y se añadieron al alcohol polivinílico (matriz polimérica) con el objetivo de mejorar las propiedades de la película para su uso en el envasado de alimentos. Se evaluaron las propiedades mecánicas, la cristalinidad resistencia térmica, estructura química, actividad antioxidante, propiedades de barrera al agua y las propiedades ópticas (transparencia y barrera a los rayos UV). En general, con la adición de LCNF, se observó una mejora en las propiedades estudiadas de las películas. En términos de propiedades mecánicas, las películas reforzadas con un 7 % de LCNF TEMPO mostraron los mejores resultados de resistencia a la tracción, módulo de Young y alargamiento a la rotura. Con la misma proporción de LCNF, la estabilidad térmica (T_{max}) aumentó

entre el 5,5 % y el 10,8 %, y la actividad antioxidante aumentó entre el 90,9 % y el 191,8 %, dependiendo de la materia prima y del pretratamiento utilizado para obtener los diferentes LCNF. Por último, también se observó un gran aumento del bloqueo de los rayos UV con la adición de un 7 % de LCNF. En particular, las películas con un 7 % de LCNF de berenjena mostraron un mayor rendimiento para el módulo de Young, el alargamiento a la rotura, la estabilidad térmica y la barrera a los rayos UV. En general, los resultados demostraron que el uso de LCNF generadas a partir de residuos agrícolas representa un enfoque bioeconómico adecuado capaz de mejorar las propiedades de las películas para su aplicación en el desarrollo de sistemas de envasado de alimentos más sostenibles y ecológicos.

Cellulose nanofiber-based aerogels from wheat straw. Influence of surface load and lignin content on its properties and dye removal capacity. Ramón Morcillo-Martín; Eduardo Espinosa; Laura Rabasco-Vílchez; Laura M. Sanchez; Jorge de Haro; Alejandro Rodríguez. 2022. *Biomolecules*, 12, 232. Section Molecular Biology, SI Biomolecules from Plant Residues, 2nd Version. <https://doi.org/10.3390/biom12020232>

La contaminación del agua es uno de los problemas más graves en todo el mundo. Los aerogeles a base de nanocelulosa suelen mostrar una excelente capacidad de adsorción gracias a su elevada relación de aspecto, superficie específica y carga superficial, lo que los hace ideales para la purificación del agua. En este trabajo, las nanofibras de (ligno)celulosa (LCNF/CNF) a partir de residuos de paja de trigo mediante dos tipos de pretratamientos: mecánico (Mec) y oxidación mediada por TEMPO (TO), para obtener bioaerogeles de diferente consistencia (0,2, 0,4, 0,6 y 0,8), y se estudiaron sus capacidades de adsorción como eliminadores de colorantes. Los materiales se caracterizaron en términos de densidad, porosidad y propiedades mecánicas. Se observó una relación inversamente proporcional entre las consistencias de los aerogeles y sus densidades alcanzadas. A pesar del aumento de la densidad, todas las muestras mostraron porosidades superiores al 99 %. En términos de propiedades mecánicas, los mejores resultados se obtuvieron para los aerogeles LCNF y CNF-Mec alcanzando 67,87 kPa y 64,6 kPa para la resistencia a la tracción y el módulo

de Young, respectivamente. En cambio, la capacidad de adsorción de los aerogeles fue mejor para los aerogeles oxidados con TEMPO, alcanzando una eliminación de casi el 100 % para las muestras de CNF-TO5. Además, el contenido de lignina residual en los aerogeles LCNF-Mec mostró una gran mejora en la capacidad de eliminación, alcanzando tasas superiores al 80 %, mejorando aún más la rentabilidad de las muestras debido a la reducción de los tratamientos químicos.

Cellulose nanofibers/PVA blend polymeric beads containing in-situ prepared magnetic nanorods as dye pollutants adsorbents. Laura M. Sanchez, Eduardo Espinosa, Pedro Mendoza Zélis, Ramón Morcillo Martín, Jorge de Haro Niza, Alejandro Rodríguez. 2022. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 209, Part A, 1 June 2022, Pages 1211-1221. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.142>

Se desarrollaron perlas magnéticas a partir de alcohol polivinílico y diferentes cantidades de nanofibras de celulosa (CNF) mediante la preparación in situ de nanopartículas de óxido de hierro en un medio acuoso alcalino a temperatura ambiente. Las CNF se aislaron a partir de paja de trigo, mientras que los precursores de las nanopartículas magnéticas (MNP) fueron simples sales de hierro. Se llevó a cabo la caracterización completa de todos los materiales obtenidos, y entre otros resultados destacados, se demostró que todos los componentes interactuaban fuertemente a través de enlaces de hidrógeno, mientras que las nanovarillas y las cáscaras como MNP actuaban eficazmente como puntos de reticulación. Todos los materiales preparados tenían una buena respuesta magnética, y fueron capaces de eliminar no solo los contaminantes catiónicos, sino también los aniónicos de las soluciones acuosas modelo.

Hemicelulosa

Influence of variables in the hydrothermal treatment of rice straw on the composition of the resulting fractions. Rodríguez, A., Moral, A., Sánchez, R., Requejo, A., Jiménez, L. 2009. *Bioresource Technology*, 100, 4863-4866, doi:10.1016/j.biortech.2009.04.030

Se estudió la influencia de las condiciones de operación en el tratamiento hidrotérmico de la paja de arroz (temperatura - 150-190 °C, tiempo 0-20 min después de alcanzar la temperatura de operación, y relación líquido/sólido 6-8), sobre la composición de las fracciones resultados, líquida y sólida. Se encontraron modelos polinómicos para reproducir los resultados experimentales con errores inferiores al 6 %. Operando a 190 °C, 15 min y 9 de relación líquido/sólido se obtuvieron altos valores de glucosa (1,92 g/L), xilosa (3,97 g/L), arabinosa (0,99 g/L) y ácido acético (1,96 g/L), lo que permite ahorrar capital al no operar con el tiempo máximo y/o la relación líquido/sólido; el rendimiento en la fracción sólida es del 88,1 % y el contenido de lignina 24,43 %. Si lo que se requiere es obtener buenos valores de rendimiento (96,46 %) y contenido de lignina, es necesario operar a 150 °C, obteniendo menores concentraciones de glucosa (1,11 %), xilosa (2,78 %), arabinosa (0,56 %) y ácido acético (0,39 %). El despulpado con etanolamina de la fracción sólida del tratamiento hidrotérmico proporciona una pulpa con propiedades superiores o similares propiedades a las obtenidas al despulpar paja de arroz con etanolamina o sosa.

Second-generation bioethanol from residual woody biomass. Ana Requejo, Susana Peleteiro, Alejandro Rodríguez, Gil Garrote, Juan Carlos Parajó. 2011. *Energy and Fuel*, 25(10), 4803-4810

Las podas de olivo (OTI) se sometieron a etapas secuenciales de autohidrólisis (con agua comprimida caliente) y de agua caliente comprimida y de mezclas de etanol y agua (pulpa organosolv), para obtener tres flujos separados que contienen productos derivados de la hemicelulosa (licores de autohidrólisis), fragmentos de lignina (licores de pulpa) y sólidos autohidrolizados y deslignificados (denominados ADOTT), compuestos principalmente de celulosa. Hasta el 42 % de los polisacáridos contenidos en la materia prima (que representan alrededor del 25 % de la masa seca del OTI) se recuperaron en los licores de autohidrólisis como compuestos valiosos, mientras que el ADOTT mostró una alta susceptibilidad a la hidrólisis enzimática y permitió la formulación de medios en los que la sacarificación y la fermentación del etanol se llevaron a cabo simultáneamente con un alto rendimiento del producto. Se lograron conversiones de etanol

superiores al 90 % del valor teórico (calculado a partir del contenido de ADOTT de la celulosa), mientras que la concentración de etanol de los medios fermentados alcanzó valores de hasta 39 g/L.

Agricultural residue valorization using a hydrothermal process for second generation bioethanol and oligosaccharides production. Fátima Vargas, Elena Domínguez, Carlos Vila, Alejandro Rodríguez, Gil Garrote. 2015. *Bioresource Technology*, 191, 263-270

En el presente trabajo se ha estudiado la valorización hidrotérmica de un abundante residuo agrícola con el fin de buscar aplicaciones de alto valor añadido mediante un pretratamiento hidrotérmico seguido de una sacarificación y fermentación simultánea por lotes alimentados, para obtener oligómeros y azúcares a partir de los licores de autohidrólisis y bioetanol a partir de la fase sólida. La autohidrólisis no isotérmica se aplicó a la paja de cebada, dando lugar a una fase sólida con aproximadamente un 90 % de glucano y lignina y una fase líquida con hasta 168 g/kg de materia prima con valiosos compuestos derivados de la hemicelulosa. La fase sólida mostró una alta susceptibilidad enzimática (hasta el 95 %). Se obtuvo en el estudio de optimización de la sacarificación y fermentación simultáneas hasta 52 g de etanol/L (6,5 % v/v).

Lignina

Biorefinery process combining Specel® process and selective lignin precipitation using mineral acids. Juan Domínguez-Robles, Eduardo Espinosa, Davide Savy, Antonio Rosal, Alejandro Rodríguez. 2016. *BioResources* 11(3), 7061-7077

Los licores de negro procedentes del proceso Specel®, que utiliza paja de trigo como materia prima, se sometieron a un proceso de precipitación ácida para recuperar la lignina. La lignina se aisló por precipitación ácida utilizando tres ácidos inorgánicos diferentes (H_3PO_4 , H_2SO_4 y HCl) a tres niveles de concentración y a valores de pH de 2 y 4. Aunque el mayor rendimiento de lignina se consiguió utilizando ácido fosfórico, el ácido inorgánico más económico fue el ácido sulfúrico. Las caracterizaciones físico-químicas de las muestras de lignina precipitada se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) (para las propiedades térmicas), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de correlación cuántica simple heteronuclear (HSQC) (para las estructuras químicas). No se encontraron diferencias significativas en las propiedades térmicas y las estructuras químicas de las ligninas aisladas, excepto en el caso de la lignina obtenida con ácido fosfórico para bajar el licor negro de pH 10,72 a pH 2. Aparte de la fracción de lignina recogida, la pulpa de sosa obtenida por el proceso Specel® utilizando paja de trigo podría representar una buena alternativa para las industrias de envasado

Isolation and characterization of Gramineae and Fabaceae soda lignins. Juan Domínguez-Robles, Rafael Sánchez, Eduardo Espinosa, Davide Savy, Pierluigi Mazzei, Alessandro Piccolo, Alejandro Rodríguez. 2017. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(2), 327

Algunos residuos agrícolas, como la paja de trigo o de cebada, así como ciertas plantas de crecimiento rápido, como la *Leucaena leucocephala* y el *Chamaecytisus proliferus*, podrían utilizarse como materia prima para la indus-

tria del papel, como alternativa a las plantas tradicionales (eucalipto, pino, etc.). En el presente estudio, cuatro tipos de lignina obtenidos a partir de los licores residuales producidos por los procesos de fabricación de pasta celulósica utilizando las materias primas mencionadas anteriormente, fueron aisladas y caracterizadas. Las muestras de lignina se obtuvieron a través de una precipitación ácida. La caracterización de las muestras de lignina precipitada se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectros de resonancia magnética nuclear de estado líquido y sólido (RMN) para analizar la estructura química, y análisis termogravimétrico (TGA) para determinar las propiedades térmicas. Además, también se caracterizó la composición química. Aunque eran de diferente origen botánico, todas las muestras estudiadas, excepto la lignina de paja de trigo, tenían una composición química, comportamiento térmico, y estructura química idéntica. La lignina de paja de trigo mostró una mayor cantidad de lignina Klason y un menor contenido de carbohidratos. Además, esta muestra de lignina mostró una mayor estabilidad térmica y patrones de picos cruzados significativamente diferentes en los experimentos de RMN 2D. Las estructuras moleculares correspondientes a los grupos finales p-cumarato (PCA), ferulato (FA) y cinamil aldehído (J) solo se detectaron en la lignina aislada del trigo.

Isolation and characterization of lignins from wheat straw: application as binder in lithium batteries. Juan Domínguez-Robles, Rafael Sánchez, Pilar Díaz-Carrasco, Eduardo Espinosa, María Trinidad García-Domínguez, Alejandro Rodríguez. 2017. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 909-918. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.015>

Se han utilizado tres fracciones diferentes ricas en lignina como material aglutinante para los electrodos de las baterías recargables de litio. Las muestras de lignina se obtuvieron mediante tres procesos diferentes de fabricación de pasta: kraft, sosa y organosolv, utilizando paja de trigo como materia prima. Se evaluó la caracterización físico-química de tres tipos de ligninas. La caracterización se ha realizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de RMN

de ^{31}P para analizar los grupos funcionales; cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar la distribución de masa molar (MWD), y análisis termogravimétrico (TGA) para seguir el comportamiento térmico. Los electrodos que contenían lignina o polifluoruro de vinilideno (PVDF) se sometieron a pruebas electroquímicas. Las tres muestras diferentes de lignina mostraron un excelente rendimiento como aglutinante, conservando la capacidad específica tras 50 ciclos a una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} . Estos resultados demuestran que la lignina podría utilizarse como un aglutinante de bajo coste y medioambiental, sustituyendo a los electrodos de polímero PVDF para aplicaciones de almacenamiento de energía.

Approaching a new generation of fiberboards taking advantage of self-lignin as green adhesive Juan Domínguez-Robles, Quim Tarrés, Neus Pellicer, Marc Delgado-Aguilar, Alejandro Rodríguez, Pere Mutjé. 2018. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 927-935. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.005>

En este estudio se describe el uso de la lignina como adhesivo natural para la producción de tableros de fibra de alta densidad (HDF) a partir de paja de trigo. En el presente trabajo se utilizó este residuo agrícola para la producción de pasta termomecánica y la lignina utilizada se obtuvo a partir de los licores residuales generados en el mismo proceso. Se caracterizó la materia prima de la paja de trigo y su pulpa. Se evaluaron las propiedades físicas y mecánicas y los resultados revelaron que los paneles fabricados únicamente con fibras de paja de trigo tenían un valor de resistencia a la flexión ($52,79\text{ MPa}$) incluso superior al valor correspondiente al HDF comercial ($41,70\text{ MPa}$). Asimismo, los resultados mostraron que la incorporación de sosa-lignina conducía a que los composites lignocelulósicos, a medida que se incrementaba el contenido de lignina (de 0 a 15 %), mejoraban las propiedades mecánicas. El mayor rendimiento mecánico se alcanzó en los tableros de fibra con un 15 % de lignina, con una resistencia a la flexión de $96,81\text{ MPa}$, un módulo de flexión de $3,55\text{ GPa}$ y, finalmente, una adhesión interna de $1,46\text{ MPa}$.

Lignin-based hydrogels with “super-swelling” capacities for dye removal. Juan Domínguez-Robles, María Soledad Peresin, Tarja Tamminen, Alejandro Rodríguez, Eneko Larrañeta, Anna-Stiina Jääskeläinen. 2018. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115, 1249-1259. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.044>

La lignina es un polímero natural complejo y es uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica. Además, es un material biorenovable y está disponible en grandes cantidades como subproducto de la industria forestal. Los hidrogeles a base de lignina se prepararon mediante la reticulación de poli (metil vinil éter co-maléico) y diferentes ligninas técnicas en soluciones de amonio e hidróxido de sodio. Los hidrogeles producidos mostraron una amplia gama de capacidades de absorción de agua que variaba de 13 a 130 g de agua por 1 g de muestra. Se observó que cuanto mayor era la absorción de agua, menor era el rendimiento mecánico, evaluado en términos de almacenamiento. Se utilizó el azul de metileno (MB) como colorante modelo para evaluar la capacidad de adsorción y liberación de los materiales de los hidrogeles de lignina. Los resultados sugieren que estos hidrogeles poseen una alta eficiencia de eliminación de MB, que osciló entre el 12 y el 96 %. Por el contrario, los porcentajes de MB liberados dependían de la carga superficial negativa de los hidrogeles, mostrando valores que oscilaban entre el 0,06 y el 0.3 %. Por lo tanto, estos materiales tienen potencial para ser utilizados como adsorbentes para la eliminación de colorantes orgánicos de aguas residuales.

Synthesis and characterization of lignin hydrogels for potential applications as drug eluting antimicrobial coatings for medical materials. Eneko Larrañeta, Mikel Imízcoz, Jie X. Toh, Nicola J. Irwin, Anastasia Ripolin, Anastasia Perminova, Juan Domínguez-Robles, Alejandro Rodríguez, Ryan F. Donnelly. 2018. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 9037-9046. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01371

La lignina es el segundo biopolímero más abundante en el planeta. Es un material biocompatible, barato, respetuoso con el medioambiente y fácilmente accesible. Se sabe que estas biomacromoléculas tienen activida-

des antimicrobianas. En consecuencia, la lignina (LIG) tiene el potencial de ser utilizada para aplicaciones biomédicas. En el presente trabajo se presenta un método sencillo para preparar hidrogeles a base de lignina. Los hidrogeles se prepararon combinando LIG con poli(etilenglicol) y poli(metil vinil éter-co-maleico) mediante una reacción de esterificación. La síntesis tuvo lugar en estado sólido y puede acelerarse significativamente (24 vs. 1 h) mediante el uso de radiación de microondas (MW). Los hidrogeles preparados se caracterizaron mediante la evaluación de su capacidad de hinchamiento y con el uso de espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de estado sólido. Los hidrogeles preparados mostraron contenidos de LIG que oscilaban entre el 40 % y el 24 % y capacidades de absorción de agua de hasta el 500 %. Además, la naturaleza hidrofóbica de la LIG facilitó la carga de un fármaco hidrofóbico modelo (curcumina). Los hidrogeles fueron capaces de mantener el suministro de este compuesto hasta 4 días. Por último, los materiales demostraron reducciones logarítmicas en la adherencia de *Staphylococcus aureus* y *Proteus mirabilis* de hasta 5,0 en relación con el material médico comúnmente empleado, el poli(cloruro de vinilo) (PVC).

Lignin – a Biopolymer from Forestry Biomass for Biocomposites and 3D Printing. Mihaela Tanase-Opedal, Eduardo Espinosa, Alejandro Rodríguez and Gary Chinga-Carrasco. 2019. *Materials*, 12, 3006; doi:10.3390/ma12183006

Los biopolímeros procedentes de la biomasa forestal son prometedores para el desarrollo sostenible de nuevos materiales de base biológica. Los biocompuestos a base de lignina y fibras son alternativas renovables plausibles a los productos de base petroquímica. En este estudio, hemos obtenido lignina a partir de biomasa de abeto mediante proceso de pulpa de sosa. La lignina se utilizó para la fabricación de filamentos de biocompuestos con un 20 % y un 40 % de lignina, utilizando ácido poliláctico (PLA) como material matriz. Los “dogbones” para las pruebas mecánicas se imprimieron en 3D mediante modelado por deposición fundida. La lignina y los correspondientes biocomposites correspondientes se caracterizaron en detalle, incluyendo el análisis termo-gravimétrico (TGA), ca-

lorimetría de barrido diferencial (DSC), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), análisis de difracción de rayos X (XRD), capacidad antioxidante, propiedades mecánicas y microscopía electrónica de barrido (SEM). Aunque la lignina provocó una reducción de la resistencia a la tracción y del módulo, esta reducción pudo contrarrestarse en cierta medida ajustando la temperatura de impresión 3D. Los resultados mostraron que la lignina actuaba como agente nucleante y, por lo tanto, condujo a una mayor cristalización del PLA. La actividad de eliminación de radicales de los biocompuestos aumentó hasta aproximadamente un 50 % de potencial antioxidante/cm², para el biocompuesto que contenía 40 % en peso de lignina. Los resultados demuestran el potencial de la lignina como componente de los materiales biocompuestos, que demostramos que son adecuados para las operaciones de impresión en 3D

Biorrefinería

Integral valorization of Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus*) under hydrothermal and pulp processing. Alfaro, A. López, F. Pérez, A. García, J.C. Rodríguez, A. 2010. *Bioresource Technology*, 101, 7635-7640, doi:10.1016/j.biortech.2010.04.059

La madera de tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. ssp *palmensis*) fue caracterizada, química y energéticamente, y se evaluó su potencial como materia prima lignocelulósica, y su fraccionamiento integral por autohidrólisis y la deslignificación con etanol. El tratamiento hidrotérmico de la materia prima a 175-185 °C proporcionó un licor que contenía una cantidad sustancialmente mayor de oligómeros (entre 16,6 % y 47,4 % como porcentajes respecto al contenido de la materia prima en cada fracción polimérica). Una pasta de celulosa con tratamiento de autohidrólisis aumentó el rendimiento (53-60 %), redujo el número Kappa (28,8-34,6) pero también la viscosidad (755-857 mL/g), y disminuyó la resistencia del papel (2,97-5,22 kN m/kg). Sin embargo, refinar la pasta de celulosa obtenida a partir de etanol mejoró sus propiedades relacionadas con la resistencia de forma más marcada que en la pasta de sosa del mismo material (índice de resistencia a la tracción de 44 kN m/kg).

Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes. Rodríguez, A., Rosal, A., Jiménez, L. 2010. *Afinidad*, 67 (545), 14-19

La producción de los residuos agrícolas más importantes en España, por su abundancia, como son la paja de cereales, los tallos de girasol, los sarmientos de vid, los tallos de algodón, las podas de olivo, naranjo y melocotonero, y los desechos de hortalizas y otros cultivos similares, representan una cifra superior a los 50 millones de t/año. El aprovechamiento de los residuos agrícolas puede realizarse de dos maneras generales: transformando sus constituyentes sin una separación previa de los mismos (procesos de combustión, pirolisis, gasificación y licuefacción) o separando sus constituyentes, mediante fraccionamiento. La principal vía de aprovechamiento, mediante separación de los componentes, consiste en aislar las fibras celulósicas para la fabricación de papel. En los últimos tiempos este tipo de aprovechamiento ha derivado hacia la denominada biorrefinería, que consiste en el fraccionamiento o separación de los distintos componentes de los materiales lignocelulósicos con el fin de aprovecharlos todos, y no solo la celulosa para la producción de papel. Así los pasteados clásicos (como el kraft, “al sulfito” o “a la sosa”) han de sustituirse por dos procesos: un tratamiento hidrotérmico que separa dos fracciones, una líquida, que contiene productos de descomposición de las hemicelulosas [oligómeros y monómeros (glucosa, xilosa, arabinosa, etc.)] que tienen diversas aplicaciones, y otra sólida, rica en celulosa y lignina; y un pasteado organosolv de la anterior fracción sólida, que da lugar a pasta y a una fracción líquida residual, de la que puede separarse lignina y otros compuestos, que pueden utilizarse en diversas aplicaciones.

Exploitation of hemicelluloses, cellulose and lignin from *Hesperaloe funifera*. Sánchez, R. Rodríguez, A. García, J.C. Rosal, A. Jiménez, L. 2011. *Bioresource Technology*, 102, 1308-1315, doi:10.1016/j.biortech.2010.08.084

Este trabajo busca el aprovechamiento integral de todos los componentes principales de *Hesperaloe funifera*, separando la hemicelulosa median-

te tratamientos hidrotérmicos; la celulosa mediante procesos de pulpeo; y el aprovechamiento de la lignina del licor de pulpeo mediante procesos de pirólisis y gasificación. Utilizando ácido sulfúrico en el tratamiento hidrotérmico (150-190 °C, 0-20 min después de alcanzar la temperatura de funcionamiento, relación líquido/sólido 6-10, ácido sulfúrico 0,1-0,5 %), la glucosa y la xilosa de la fracción líquida aumentan del 1,5 % al 5,9 %, y del 4,0 % al 12,4 %, respectivamente; los rendimientos de la fracción sólida disminuyen del 91,6 % a 79,5 %, y el contenido de lignina aumenta del 23 % al 32 %. Las pulpas y hojas de papel obtenidas a partir de los tratamientos hidrotérmicos de las fracciones sólidas y de la materia prima despulpada con dietanolamina, son peores que las obtenidas con sosa-antraquinona (rendimiento 57,8 %; número kappa 24,9; Viscosidad 711 mL/g; blancura 54,8 %; índice de tracción 73,6 Nm/g; alargamiento 2,84 %; Índice de ruptura 6,13 kN/g e índice de desgarro 1,69 mNm²/g). Por acidificación (pH 6) del licor de pulpa de sosa se separaron los sólidos ricos en lignina, que por pirólisis dieron un gas que contenía 1,13 % de H₂, 31,79 % de CO y 1,86 % de CH₄ en peso. La gasificación de la misma muestra proporcionó un gas que contenía 0,18 % de H₂, 24,50 % de CO y 17,75 % de CH₄.

Biorefinery of olive pruning using various processes. Requejo, A., Peleteiro, S., Garrote, G., Rodríguez, A., Jiménez, L. 2012. *Bioresource Technology*, 111, 301-307

La biorrefinería desarrollada implica la separación de la poda del olivo en dos partes: principal (OPM) (tallos > 1 cm de diámetro), y residual (OPR) (tallos < 1 cm de diámetro, y hojas). El OPM se sometió a un tratamiento hidrotérmico tratamiento hidrotérmico, separando: una fracción líquida (HL), rica en productos de descomposición de las hemicelulosas, y otra sólida (HS), rica en celulosa y lignina. El HS se somete a un proceso de despulpado, dando como resultado: una fracción líquida (HPL), rica en lignina, y otra sólida (HPS), rica en celulosa. Hasta el 42 % de los polisacáridos del OPM se recuperaron en el HL como compuestos valiosos. El HPS puede ser para la producción de bioetanol por sacarificación y fermentación, alcanzando una conversión de bioetanol del 90,6 % del valor

teórico. Además, el HPS obtuvo un papel con propiedades de resistencia inferiores a las del papel obtenido a partir de la pulpa OPM directamente. La OPR proporcionó 18,70 MkJ/t de valores caloríficos, 1094-2234 °C de temperatura de la llama y 45-53 °C de temperatura del punto de rocío, con un coste de la unidad de calor (3,20 €/MkJ) muy inferior al de los fluidos de combustibles fósiles.

Biorefinery scheme for residual biomass using autohydrolysis and organosolv stages for oligomers and bioethanol production. Fátima Vargas, Elena Domínguez, Carlos Vila, Alejandro Rodríguez, Gil Garrote. 2016. *Energy & Fuels*, 30, 8236-8245 DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00277

La paja es uno de los principales residuos lignocelulósicos producidos durante el cultivo de cereales. La abundancia de paja de cebada la convierte en un buen candidato para la producción de bioetanol. Este trabajo aborda el pretratamiento de la paja de cebada mediante autohidrólisis para obtener xiloligosacáridos en la fase líquida, seguido de un tratamiento organosolv con etanol para aumentar la susceptibilidad enzimática de la fase sólida. Se obtuvieron hasta 17,4 g de oligómeros/L en la fase hidrotérmica, en la que prácticamente toda la celulosa y la lignina permanecieron en la fase sólida. La fase sólida del tratamiento hidrotérmico-organosolv fue sometida a un diseño experimental para estudiar el efecto de las condiciones de pretratamiento en la producción de bioetanol, con valores de concentración de sólidos en el rango 7,7-20 wt.% y valores de carga enzimática en el rango 14 FPU/g a 6 FPU/g. En los experimentos realizados con una relación líquido/sólido 4 g/g, es posible obtener 31,6 g de etanol/L en solo 9 h (correspondiente a una conversión de etanol del 100 %), con resultados óptimos de 44,5 g de etanol/L en 46 h (90-93 % de conversión de glucosa en etanol) y con una concentración máxima de 48,7 g de etanol/L en 89 h (79 % de conversión). La combinación del pretratamiento hidrotérmico (en condiciones que conducen a la recuperación de altas cantidades de subproductos hemielulósicos), seguido del tratamiento organosolv en condiciones suaves, es adecuada para la producción de bioetanol de segunda generación, aplicando una alta carga de sólidos, mediante la sacarificación y fermentación simultáneas.

Extractos

Valorization of *Olea europaea* L. olive leaves through the evaluation of their extracts: antioxidant and antimicrobial activity. Mónica Sánchez-Gutiérrez, Isabel Bascón-Villegas, Alejandro Rodríguez, Fernando Pérez-Rodríguez, África Fernández-Prior, Antonio Rosal, Elena Carrasco. 2021. *Foods*, 10, 966. Doi:10.3390/foods10050966

Las hojas de *Olea europaea* L. constituyen una fuente de compuestos bioactivos con reconocidos beneficios tanto para la salud humana como para fines tecnológicos. En el presente trabajo, se obtuvieron diferentes extractos de las hojas de olivo mediante la aplicación de dos métodos de extracción, Soxhlet y MAE, y seis disolventes (agua destilada, disolventes etanólicos y mezclas de glicerol). LA MAE se aplicó a 40, 60 y 80 °C durante 3, 6, 5 y 10 minutos. Se evaluó el efecto del método de extracción, el disolvente y los factores de tratamiento (este último en MAE) sobre el contenido total de fenoles (TPC), la actividad antioxidante (AA) y el perfil fenólico de los extractos. Los extractos mostraron altos valores de TPC (hasta 76,1 mg GAE/g DW) y AA (hasta 78 mg TE/g DW), siendo la oleuropeína el compuesto más predominante en todos los extractos. El método de extracción Soxhlet mostró mejores rendimientos en TPC que en MAE, aunque ambos métodos presentaron valores de AA comparables. El extracto MAE en agua presentó la mayor actividad antimicrobiana contra cinco patógenos transmitidos por los alimentos, con valores de concentración mínima inhibitoria (CIM) que oscilaban entre 2,5 y 60 mg/mL. Se propone que el extracto acuoso de MAE para ser explotado en la industria alimentaria y nutracéutica en el marco de una economía sostenible.

Proyectos de investigación

A continuación, se muestran los proyectos de investigación en los que este grupo ha participado en los últimos años, tanto públicos como privados.

- Aprovechamiento integral de residuos agrícolas para la producción de papel y otros productos. Plan Nacional I+D+i, (MICINN), (Programa Ramón y Cajal), 01-01-2007 hasta 31-12-2011
- Aprovechamiento integral de materiales lignocelulósicos mediante fraccionamiento de sus componentes. I CTQ 2007-65074-C02-01/ PPQ. Plan Nacional I+D+i (MICINN), 01-10-2007 hasta 30-09-2010
- Desarrollo de un proceso de biorefinería de materiales lignocelulósicos. Fraccionamiento mediante operaciones de autohidrólisis y pasteado. CTQ 2010-19844-C02-01, Plan Nacional I+D+i (MICINN), 01-01-2011 hasta 31-12-2013
- Biorrefinería de residuos agrícolas. Beneficio de hemicelulosa, celulosa y lignina. TEP-6261. Consejería de Economía Innovación y Ciencia (Proyecto de Excelencia), 15-03-2011 hasta 14-03-2015
- Estudio de secuencias de tratamientos termoquímicos para la optimización de biorrefinería integral aplicada a cultivos de rápido crecimiento y residuos agrícolas. CTQ2013-46804-C2-2-R. Plan Nacional I+D+i (MICINN), 01-01-2014 hasta 31-12-2016
- Lignonanofibras celulósicas de residuos agroalimentarios para su aplicación en envases alimentarios funcionales y sostenibles CTQ2016-78729-R. Programa estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación orientada a los Restos de la Sociedad, Convocatoria 2016, 30-12-2016 hasta 29-12-2019
- Aprovechamiento de residuos hortofrutícolas para la fabricación de envases útiles en el sector agroalimentario (ENVAGRO). Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad. Dirección General de Investigación y Transferencia del Conocimiento, 01-12-2019 hasta 31-05-2021
- Producción de envases y embalajes a partir de residuos agrícolas: transferencia al sector agroalimentario. Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad. Dirección General de Investigación y Transferencia del Conocimiento, 01-01-2020 hasta 31-06-2021

- Valorización de residuos agrícolas mediante la obtención de productos útiles para la industria agroalimentaria (VALORE). P18-RT-4064. Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad. Dirección General de Investigación y Transferencia del Conocimiento. 01-01-20 hasta 30-06-23.
- BIOFRESHCLOUD-Enhancing Mediterranean Fresh Produce Shelf-life using Sustainable Preservative Technologies and communicating knowledge on dynamic shelf-life using Food Cloud Services and Predictive Modelling. PRIMA-S2-2019-PCI2020-112015. Proyectos de I+D+i de Programación Conjunta Internacional. Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad. Ministry of Science and Innovation. Government of Spain, 01/06/2020 hasta 31/05/2023
- Valorizing horticultural crop residues for developing sustainable food preservation and packaging systems: Toward zero waste with a biorefinery approach (AgroVal4PackFood). PID2020-117718RB-I00 Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España, 01-09-2021 hasta 31-08-2024
- Obtención de Envases Funcionales Alimentarios a Partir de Biopolímeros Degradables, Biomasa y Extractos de Origen Vegetal, Programa Operativo FEDER Andalucía, Junta de Andalucía, 01-01-22 hasta 31-12-2022
- Estudio de la idoneidad de podas de olivo y de naranjo para la producción de pasta celulósica en una planta semiindustrial. TRA-2009_0064. Ministerio de Ciencia y Tecnología, 01-3-2010 hasta 29-2-2012
- Análisis de aguas residuales, de consumo, de torres de refrigeración y de piscinas. Salud Pública S.L. – Univ. Pablo de Olavide, 28-08-2010 hasta 28-11-2011
- Asesoramiento científico-técnico en el tratamiento de residuo lignocelulósico destinado a compost. Ecopapel S.L. 12/11/2010 hasta 12/08/2013
- Tailoring Microstructure of TiO₂ Photoactive Electrodes through Nanofibers, Plasmonic Nanometals and Absorption of LbL Polyelectrolytes. Zoilo González Granados, Instituto del Vidrio y la Cerámica (CSIC) 13-03-2017 hasta 13-09-2017

- Caracterización fisicoquímica a materias de partida y a productos de procesos de compostaje y vermicompostaje con residuos lignocelulósicos procedentes del cultivo de *Pleurotus ostreatus*. Huertos de Hytasal SAL- Univ. Pablo de Olavide, 16-02-2017 hasta 16-02-2018
- Estudio de la viabilidad del uso de residuos lignocelulósicos de la industria agroalimentaria para la fabricación de pasta de celulosa. Rosendo Ruíz Sánchez, Miguel de Torres Murcia, José Ruíz Cervilla y Campos del Sol Agrícola SL. 15-04-2017 hasta 15-10-2017
- Lignin liquefaction into valuable polyols. CTP (Centre Technique du Papier), 01-02-2017 hasta 01-10-2017
- Servicio de análisis experimentales de polioles y productos derivados. CIPA-Centro de Investigación de Polímeros Avanzados. 23-06-2017 hasta 23-11-2017
- Caracterización y análisis de nanocelulosa procedente de pruebas de un nuevo prototipo industrial. BioNC Nanocellulose Evolution, 02-04-2018 hasta 02-04-2020
- Obtención de nanofibras de celulosa, AINIA, 25-01-2018 hasta 25-07-2018
- Caracterización química de subproductos de la industria del aceite de oliva. AINIA, 27-05-2019 hasta 27-11-2019
- Apoyo en la puesta en marcha de una nueva línea de producción de -micro- y nano-celulosas a escala de laboratorio, AINIA, 03-09-2019 hasta 03-01-2020
- Producción y análisis en serie de muestras de nanocelulosa obtenidas mediante un nuevo prototipo industrial, BioNC SL, 16-12-2019 hasta 16-12-2021
- Producción de nanocelulosa ultrapura para uso como biotinta en bioimpresión 3D. Regemat3D, 03-06-2020 hasta 03-06-2022
- Asesoría científica/técnica en la implantación del Departamento de I+D, Biotech Digital Solutions S.L 01-01-2020 hasta 01-07-2020
- Producción de celulosa de alto grado de polimerización. Obtención de NFC. Cotton South. SL. 28-04-2022 hasta 28-04-2024

Capacidades grupo de investigación

La trayectoria técnico-científica detallada anteriormente, ha permitido a dicho grupo de investigación generar conocimiento y capacidad de desarrollo con amplias posibilidades de transferencia a diferentes sectores industriales. A continuación, se destacan algunas de las capacidades de análisis y desarrollo que pueden ser de interés industrial en función del producto.

Celulosa

- Análisis de la composición físico-química de residuos/subproductos agroindustriales. Estudio de potencial de valorización.
- Análisis de la composición físico-química de pastas celulósicas.
- Análisis de propiedades para productos de papel y cartón.
- Análisis, desarrollo y escalabilidad de los procesos de producción.
- Modificación de fibras naturales.
- Análisis de aplicación de biomateriales/biocompuestos en industria alimentaria y cosmética.

Nanocelulosa

- Análisis de viabilidad de diferentes materias primas para producción de nanocelulosa.
- Diseño y optimización de pretratamientos y tratamientos de nanofibrilación.
- Caracterización de nanocelulosa: morfología, reología, estructura química, estabilidad térmica, cristalinidad, reactividad, carga y estabilidad
- Estudio de potencial de aplicación en diferentes sectores, *packaging*, industria papelera, baterías.

Hemicelulosas

- Diseño y optimización de procesos de extracción de hemicelulosas.
- Separación y caracterización de las hemicelulosas obtenidas.

- Estudio de potencial de aplicación en industria agroalimentaria, biocida, fermentación, remediación ambiental, etcétera.

Lignina

- Análisis de los licores negros procedentes de procesos de pastado.
- Desarrollo y optimización de procesos de ultrafiltración.
- Separación, purificación y caracterización de las ligninas obtenidas.
- Estudio de potencial de aplicación en diversos sectores industriales.

El grupo de investigación forma parte del Instituto Universitario de Nanoquímica, lo que le da acceso a múltiples técnicas analíticas y de caracterización <https://www.uco.es/iunan/index.php>

Además, cuenta con el apoyo del SCAI, Servicio Centralizado de Análisis de Investigación de la UCO, <https://www.uco.es/investigacion/portal/scai/servicio-central-de-apoyo-a-la-investigacion>

México: Red Universitaria de la Universidad de Guadalajara

*Sulbarán-Rangel Belkis
García Enríquez Salvador
Jiménez Amezcua Rosa María
Lomeli Ramírez María Guadalupe
Rentería Urquiza Maite
Palacios Hinestroza Hasbleidy*

Universidad de Guadalajara, Jalisco, México.

La Universidad de Guadalajara (UdeG) es una institución pública de educación superior, ubicada en el Estado de Jalisco en México. Ofrece más de 300 carreras en toda la región. La UdeG es número uno en el occidente de la república y ofrece la mayor cobertura en todos los niveles educativos en el estado de Jalisco, que van desde bachillerato hasta posgrados. La Universidad de Guadalajara está formada por una Red de Centros Universitarios que están ubicados geográficamente en el estado de Jalisco con el fin de satisfacer las necesidades de educación superior en todo el estado. La Universidad de Guadalajara está considerada como la segunda más grande de México y por sus indicadores de calidad y excelencia, es una de las universidades estatales más importantes. Dentro del área del estudio de la celulosa y nanocelulosa los centros universitarios que han participado activamente en la red NANOCELIA son:

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI)

El CUCEI fue creado en 1994, con base en las antiguas facultades de Ciencias, Ciencias Químicas, Informática y Computación e Ingenierías; además de los Institutos de Madera, Celulosa y Papel; Astronomía y Meteorología (IAM) y la Dirección de Vinculación y Transferencia de Tecnología. En la actualidad es uno de los centros temáticos de la Red Universitaria de Jalisco. Como parte de su misión, el CUCEI atiende las necesidades de la sociedad en la formación de educación superior e investigación científica

y tecnológica en el campo de las ciencias exactas e ingenierías, impulsa la vinculación, la extensión y la difusión de la cultura con carácter multidisciplinar, global y humanista, genera soluciones sostenibles, pertinentes e innovadoras mediante la excelencia académica, equidad, inclusión, integridad, solidaridad, transparencia y rendición de cuentas, con responsabilidad y compromiso social.

Como parte del CUCEI se encuentra el Departamento de Madera Celulosa y Papel (DMCyP), que es una institución de excelencia líder en México y Latinoamérica en la docencia, investigación y extensión en el área de los biomateriales sustentables (madera, celulosa y papel, así como otros productos naturales). En años recientes, el DMCyP se ha reestructurado, siguiendo las tendencias mundiales más exitosas, para poder estar a la altura de las necesidades, retos actuales y futuros que demanda la sociedad y la industria. Actualmente el DMCyP ofrece dos programas de posgrado, la maestría en Ciencia de Productos Forestales y el doctorado en Ciencia de Biomateriales Sustentables.

El Cuerpo Académico UDG-CA-164, cuya línea de generación y aplicación del conocimiento (LGAC) principal es la: Síntesis y Caracterización de Sistemas Poliméricos (SCSP), se ha caracterizado desde su creación en el año 2000, por la investigación básica y aplicada en el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones específicas, y ha incluido el uso de residuos de la industria agroalimentaria, como base para la obtención de materiales novedosos de interés científico y de escala nanométrica. Para este logro, el cuerpo académico de Tecnología de Polímeros, ha establecido redes de colaboración tanto a nivel del propio Centro Universitario, con el Cuerpo Académico de Reología (UDG-CA-174), como a nivel nacional con el Centro de Investigación Científica de Yucatán en el año 2015, e internacional a través de la RED NANOCCELIA (año 2021), que engloba a países de Suramérica y España, así como la red ENVABIO100 (2022). Todo este trabajo, se ha visto reflejado en las publicaciones en revistas indexadas.

Laboratorios en el CUCEI

Laboratorio de fisicoquímica

Este laboratorio cuenta con:

- Un calorímetro diferencial de barrido.
- Un analizador termogravimétrico (ambos de TA Instruments).
- Un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier con muestreo de reflectancia total atenuada.
- Un equipo de análisis elemental.
- Un cromatógrafo de líquidos.

Laboratorio de síntesis orgánica

Se tiene facilidad para tener acceso a un equipo RMN de 60 MHz marca Anasazi, y un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Varian SpectrAA 220.

Laboratorio de síntesis y caracterización de polímeros

El Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Polímeros es un laboratorio en el que se realiza investigación centrada en el estudio de los polímeros. Se destacan los siguientes equipos:

- Una máquina para pruebas universales marca United.
- Un analizador dinamomecánico marca TA Instruments.
- Una máquina para pruebas de intemperismo marca Qlab.
- Un equipo rotovapor de vidrio.

Laboratorio de espectroscopia

Entre los equipos instalados en este laboratorio se puede mencionar:

- Un calorímetro diferencial de barrido modelo Q100 de TA Instruments.
- Un espectroscopio de infrarrojo modelo Spectrum one de Perkin Elmer.

- Un cromatógrafo de permeación en gel modelo 2414 de Waters equipado con columnas styrogel de Waters.
- Una prensa para comprimir polvos hasta 15 toneladas de presión.

Laboratorio de análisis externos

Entre la infraestructura con que cuenta este laboratorio se puede mencionar:

- Un espectrómetro Raman.
- Un plasma acoplado inductivamente con espectrometría de masas (ICP-MS).
- Un cromatógrafo de líquidos.
- Un espectrofotómetro de absorción atómica.
- Un espectrofotómetro UV-VIS.
- Un cromatógrafo de gases.
- Un flamómetro.
- Un viscosímetro.
- Un digestor Kjeldahl.

Laboratorio de síntesis de materiales

Entre los equipos instalados en este laboratorio se puede mencionar:

- Reactor químico para procesos hidrotérmicos y solvotérmicos; de aleación 400 con controlador de temperatura
- Mufla programable a 16 segmentos (rampas y mesetas, aprox. 1000°C)
- Centrifuga de 15 000 rpm.

Laboratorio de difracción de rayos X

Cuenta con un difractómetro Siemens D500, tipo Bragg-Brentano (theta/2theta), para caracterización de estructura cristalina de polvos, sólidos y capas delgadas. Posee equipo de cómputo para análisis de datos y determinación de fases a través del programa Diffract AT.

Laboratorio de química y de materiales lignocelulósicos

En términos generales, genera conocimientos básicos sobre su estructura, comportamiento físico, mecánico, químico y biológico; procurando la innovación de procesos y productos, el desarrollo de nuevos materiales y el reciclamiento de madera, celulosa, papel y biocompositos.

Departamento de Ingeniería de Proyectos

En el Departamento de Ingeniería de Proyectos se cuenta con los posgrados en ciencias de materiales y la línea de investigación de biomateriales en donde investigan temas relacionados con la síntesis y caracterización de materiales poliméricos, y mezclas de polímeros, funcionalización química y biológica de biomateriales y desarrollo de materiales porosos funcionales. Los equipos con que se cuentan y están a disposición de la red universitaria de la Universidad de Guadalajara son:

- Difracción de Rayos X (XRD) Empyrean.
- Espectroscopia de Fotoelectrones excitados por Rayos-X (XPS).
- Microscopio Electrónico de Barrido (FE-SEM) con EDS.
- Microscopio Confocal Raman.
- Nanoindentador.

Instituto Transdisciplinar de Investigación y Servicios de la Universidad de Guadalajara (ITRANS)

Cuenta con:

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
- Espectrometría de masas de alta resolución acoplada a UHPL-GC.
- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).
- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL-6610LV.
- Microscopio estereoscópico Leica DMS300.

Centro Universitario de Tonalá (CUTonalá)

El CUTonalá forma parte de la Red de Centros Universitarios y Sistemas, de la Universidad de Guadalajara en el estado de Jalisco México. Surge como una propuesta de campus regional, para atender la creciente demanda de ingreso de los jóvenes aspirantes a las distintas carreras que ofrece la UdeG. Es un centro con vocación inter y multidisciplinaria para la formación de profesionales competentes y con compromiso social, así como para la generación de conocimiento nuevo y útil para la solución de problemas de su entorno.

El Centro Universitario atiende, a casi 8000 estudiantes en programas de pregrado y de posgrado, orientados al área de las ingenierías, ciencias de la salud, arte y humanidades, sociales y administrativas. Con respecto al posgrado, cuenta con una variedad de temáticas en donde se resalta la Maestría en Ciencias en Ingeniería del Agua y la Energía, y el Doctorado en Agua y Energía por tener temas relacionados con el aprovechamiento de residuos y generación de materiales a base de celulosa y nanocelulosa para aplicaciones en agua y en energía.

De los grupos de investigación del CUTonalá el cuerpo académico UDG-910 materiales avanzados y sus aplicaciones, ha venido trabajando desde 2015 en el aprovechamiento de residuos agroforestales como el bagazo de agave, olote de maíz, aserrín y otros con un enfoque en bio-refinerías para obtener materiales nanoestructurados de los principales componentes poliméricos lignocelulosicos. En relación con esto el Centro Universitario de Tonalá de la Universidad de Guadalajara, está muy orientado en apostar a la química verde y la sustentabilidad.

Laboratorios de CUTonalá

- Laboratorio de Bio-procesos: cuenta con un sistema de biorreactores para cultivo microbiano con controlador TOUCHFORS MINI Marca INFORS HT para la producción en serie de hidrógeno y metano mediante la codigestión anaerobia de residuos sólidos como bagazo de agave, olote de maíz, aserrín, entre otros con el objetivo de caracterizar el proceso y realizar control óptimo.

- Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nanomateriales: Laboratorio dedicado a realizar síntesis de materiales nano estructurados por ejemplo materiales fotocatalíticos, nano fibras de celulosa entre otros.
- Laboratorio de espectroscopia: se desarrolla investigación básica y aplicada que contribuye a la generación de conocimiento e innovación sobre la aplicación de las técnicas espectroscópicas para el análisis cualitativo de sustancias. Los equipos con que se cuentan son:
 - Espectrofotometría de UV/VIS.
 - Espectrofotometría de FTIR.
 - Liofilizadora.
 - Roto Evaporador.
 - Microscopia de fuerza Atómica (AFM).
 - Dispersión de luz dinámica (DLS).
 - Potencial Z.

Centro Universitario de Tlajomulco (CUTlajomulco)

El Centro Universitario de Tlajomulco fue creado en 2020, desde su creación se estableció que sería un Centro Regional Transdisciplinario, que se caracterizaría por resolver problemas presentes y futuros según lo requiera la sociedad mexicana. Debido a su cercanía con la Laguna de Cajititlán se propuso la creación del Laboratorio de Biotecnología Acuática (LBA). Este es un espacio de investigación enfocado al desarrollo de proyectos del área de Biotecnología Ambiental, sus principales actividades son el cultivo de microorganismo de interés comercial (algas, levaduras, bacterias, etc.) con aplicación en la industria agrícola y ambiental. Además, se busca aprovechar residuos agroindustriales aplicados a la remediación medioambiental. De igual manera, el LBA tiene como objetivo brindar un espacio para el desarrollo de proyectos de investigación para fortalecer las actividades de investigación y docencia de los programas educativos de las carreras de Ingeniería en Biotecnología y Biomédica de la División Desarrollo Tecnológico e Ingenierías; así como contribuir con el fomento de formación de cuerpos académicos afines al área de la biotecnología ambiental, tanto del Centro Universitario de CUTlajomulco, como el resto de instituciones pertenecientes a la Red Universitaria e institutos de investigación regionales y nacional.

Laboratorios de CUTlajomulco

- Laboratorio de Microbiología: se orienta hacia el cultivo de microorganismos y obtención de biocatalizadores a partir del aislamiento de microorganismo para su aprovechamiento en la obtención de metabolitos secundarios o bioproductos, se cuenta con los siguientes equipos:
Campana de flujo laminar
 - Autoclave
 - Incubadora
 - Muflas
 - Horno de secado horizontal

- Laboratorio de Tecnología Ambiental: Laboratorio dedicado a la biotransformación y aprovechamiento de residuos agroindustriales para la obtención de bioenergías y tecnologías de tratamiento de aguas. Además, de diseño y optimización de procesos fermentativos. Se cuenta con los siguientes equipos:
 - Biorreactor eléctrico tipo “Airlift”
 - Espectrofotómetros UV-VIS
 - Homogeneizador digital
 - Fluorometro
 - Espectrofotómetro DR3900
 - Multiparamétrico

Costa Rica: Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Universidad Nacional

Marianelly Esquivel-Alfaro

Karla Ramírez-Amador

El Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) pertenece a la Escuela de Química de la Universidad Nacional, en Costa Rica. Es un laboratorio que realiza actividades de investigación, docencia y servicio a la industria, en temas relacionados a los polímeros. Este laboratorio nació como un programa de aprovechamiento de desechos, por lo cual su eje transversal en la investigación se basa en la extracción de polímeros naturales a partir de diversos residuos.

Además, el personal del POLIUNA brinda docencia a nivel de pregrado en el área polímeros y biomateriales de la Escuela de Química, particularmente los cursos de especialización de polímeros, para las carreras de Licenciatura en Química Industrial e Ingeniería en Bioprocesos Industriales. Además, los estudiantes tanto de la Escuela de Química como otras carreras pueden realizar sus trabajos finales de graduación en el laboratorio, tanto a nivel de Licenciatura como de Posgrado.

En lo que concierne al servicio a la industria, se da servicios de caracterización de polímeros tanto para materia prima como producto terminado principalmente para la industria de materiales plásticos y dispositivos médicos. Pero además en la planta piloto se realizan procesos de extracción de polímeros naturales (celulosa, quitina, etc.) que son facilitados como materia prima para otras instituciones y empresas, que realizan tanto investigación como productos biobasados.

Con relación al aprovechamiento de residuos agrícolas como son los residuos de la cosecha de la piña, se ha venido trabajando en su utilización desde hace unos 20 años, en primera instancia utilizando las fibras para la elaboración de materiales compuestos, empleando diversas matrices, posteriormente con la celulosa a microescala y en los últimos años para obtener nanocelulosa. El grupo ha reportado la obtención tanto de nanocristales de celulosa (CNC), como nanofibras de celulosa (CNF) a partir

de esta biomasa disponible en el país. Considerando el potencial que tiene este nanopolisacárido para ser empleado como bloque de construcción en la generación de nuevos materiales con diversas aplicaciones.

Infraestructura del POLUNA

- Laboratorio Químico: se cuenta con un laboratorio químico para realizar procesos químicos de extracción o hidrólisis de biomasa. Se cuenta con equipamiento como pH metros, conductímetro, balanzas, agitadores de hélice y mecánicos, horno de microondas para síntesis, reactor de vidrio con control de temperatura y agitación con capacidad de 3L. Además, el laboratorio cuenta con sistema de extracción de vapores, tres capillas de extracción de gases y sistema centralizado de aire comprimido.
- Laboratorio Biotecnológico: se tiene un espacio con equipos adecuados para realizar procesos que impliquen la manipulación de microorganismos, para lo cual se cuenta con una cámara de flujo laminar, una autoclave vertical, incubadoras con control de temperatura y agitación, refrigeradora de -20 °C, biorreactor con capacidad de 1L.
- Laboratorio de caracterización: para la caracterización de los polímeros y materiales que se obtienen se cuenta con un espacio donde se tienen diversos equipos para realizar análisis térmicos, mecánicos, reología, infrarrojo, tamaño de partícula y carga, microscopía óptica, tensión superficial, espectroscopía UV/VIS e infrarroja. Además, para la reducción de tamaño y preparación de muestras se cuenta con equipo de ultrasonificación, Masuko grinder, microfluidizador, y liofilizador.
- Planta piloto: se cuenta con una planta piloto para la extracción de polímeros a partir de diversos residuos, para lo cual se cuenta con sistema de refrigeración para preservar la biomasa, reactores de diversas capacidades, molinos de diversos tipos, mezclador interno de plásticos, extrusora de plásticos, prensa hidráulica con control de presión y temperatura.

Sitio web: <https://www.quimica.una.ac.cr/index.php/poliuna-inicio>

Perú: Laboratorios de la Carrera de Ingeniería Industrial. Universidad de Lima (Ulima)

*Silvia Ponce Álvarez
Universidad de Lima, Perú*

La Universidad de Lima (Ulima), institución académica autónoma sin fines de lucro, fue constituida como asociación civil de derecho jurídico privado para formar profesionales de reconocido nivel. Articula la docencia de la más alta calidad con las iniciativas de la investigación en favor del desarrollo del país e integración de la sociedad. En el 2007, obtuvo la Certificación del Sistema de Gestión de la Calidad ISO9001:2000. Ulima dispone de infraestructura académica y laboratorios con tecnología de última generación orientado a procesos productivos de bienes y servicios con altos estándares de calidad, contribuyendo a la competitividad y rentabilidad empresarial. En 1999 se crea el Instituto de Investigación Científica (IDIC) para promover, gestionar y coordinar la producción científica de la Ulima a fin de que alcance prestigio, calidad, sostenibilidad y visibilidad nacional e internacional.

La Universidad de Lima viene impulsando la investigación científica, para lo cual se han implementado laboratorios con dedicación exclusiva al desarrollo de la investigación en áreas como la ingeniería civil, industrial, sistemas y arquitectura, para lo cual contamos con laboratorios de Estructuras, Geotecnia, Hidráulica, Ingeniería Ambiental, Materiales, Pavimentos, Simulación de Proyectos, Topografía y Geomática, IT Lab, Internet de las Cosas, Redes y Ciberseguridad, Virtualización y Computación en la Nube, SAP Next-Gen, Fab Lab Ulima, Alimentos Funcionales, Nanomateriales, Docimasia, Microbiología, Control de Calidad, Diseño de Instalaciones y Diseño del Trabajo, Docimasia, Ingeniería Eléctrica, Manufactura Flexible (CIM), Máquinas e Instrumentos, Metrología y Control de Materiales.

Asimismo, contamos con aproximadamente 30 grupos de investigación, dentro de los cuales tenemos al grupo de Nanomateriales Aplicados, en el cual venimos desarrollando desde hace varios años, en el desarrollo

de nuevos materiales basados en desechos agroindustriales y agroforestales orientados hacia diversas aplicaciones como la remoción de contaminantes del agua (metales pesados, colorantes, microcontaminantes) o para la producción de biopolímeros. El desarrollo de estas investigaciones se llevan a cabo a través de diversos fondos tales como ProCiencia, Innóvate Perú, CONCYTEC, UNESCO, PNIPA, etc. y de la Universidad de Lima, en colaboración con diversas universidades nacionales e internacionales. Asimismo, colaboramos con diversas redes como la Red NanoCelia, desde el año 2022, que engloba a países de Sudamérica y España.

Las investigaciones que se desarrollan tienen un enfoque aplicativo hacia la industria que se preparan pretenden tener una aplicación industrial directa, lo cual se lleva a cabo gracias a las alianzas con las empresas interesadas. En esta línea, venimos trabajando en la obtención de nanomateriales que sean más eficientes para la mejora de la calidad del agua y en el diseño de nuevos materiales a partir de desechos agroindustriales con el fin de obtener materiales con menor impacto medioambiental. En este sentido, la nanocelulosa es un material que puede obtenerse a partir de desechos agroindustriales, lo cual permite darle un valor agregado e incorporarlos dentro de una Economía Circular.

Laboratorios de la Carrera de Ingeniería Industrial para la investigación

A continuación, se detalla el equipamiento con el que cuentan algunos laboratorios de la Universidad de Lima:

Laboratorio de Nanomateriales

Este laboratorio cuenta con:

1. Molino de piedras Supermasscolloider - Masuko
2. Equipo de Absorción Atómica
3. Equipo de *Electrospinning*
4. Equipo de Cromatografía de gases con TCD y FID
5. Rotavapor de vidrio R-100
6. Liofilizador

7. Reactor de vidrio enchaquetado de 10 L
8. Equipo para la determinación de la humedad
9. Equipo para la permeabilidad del vapor de agua
10. Viscosímetro
11. Centrífuga refrigerada
12. Molino de Bolas
13. Una prensa para comprimir polvos

Laboratorio de Alimentos Funcionales

Este laboratorio está enfocado al desarrollo de nuevos alimentos y algunos de los equipos con los que cuenta son:

1. 892 Professional Rancimat
2. Extrusora de doble tornillo
3. Secador por infrarrojo IRC D18
4. Reómetro MCR 92
5. Oxitester k270
6. Molino Coloidal JML65
7. Biorreactor bio-tec-pro
8. Espectrofotómetro 1280
9. Extractor/reactor de microonda asistido con ultrasonido CW-2000
10. Mini secador por aspersión B-290
11. Rotavapor R-100
12. Equipo de HPLC

Laboratorio de Microbiología

Entre los equipos con los que cuenta el laboratorio, se pueden mencionar:

1. Citómetro
2. Reactor de vidrio enchaquetado de 2L
3. Molino de Bolas
4. Centrífuga refrigerada
5. Filtro prensa
4. Incubadora
5. Campana de flujo laminar

Laboratorio de Docimasia

Este laboratorio presta equipamiento a diversas investigaciones y entre los equipos con los que cuenta tenemos:

1. Equipo Especizador y Analizador de Arsénico – PS Analytical
2. Sonicador y caja acústica
3. Espectrofotómetro UV-Visible
4. Luminómetro
5. Potenciostato galvanostato

Laboratorio de Ingeniería Ambiental

Entre la infraestructura con que cuenta este laboratorio se puede mencionar:

1. Un plasma acoplado inductivamente con espectrometría de masas (ICP-MS).
2. Equipo para la determinación de la superficie B.E.T.

Perú: Laboratorio de Pulpa y Papel Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM)

Héctor Enrique Gonzáles Mora

Aldo Joao Cárdenas Oscanoa

Deysi Rocío Guzmán Loayza

Agatha Prado Gárate

Sergio Arango Pérez

Departamento Académico de Industrias Forestales. Universidad Nacional Agraria La Molina

El Laboratorio de Pulpa y Papel UNALM es una unidad de investigación y académica, perteneciente área de Transformación Química del Dpto. de Industrias Forestales desarrolla actividades de enseñanza, investigación y proyección social, desde la creación de la Facultad de Ciencias Forestales, el año 1964. Actualmente se imparte enseñanza de acuerdo con la línea de investigación Procesos de Transformación Química de los Productos Forestales Maderables y No Maderables. Los temas principales que se investigan en el área son Productos celulósicos, Pirolisis de biomasa forestal, Productos Forestales no maderables y Economía circular. Con el tema de Productos celulósicos, desde el año 2017, la unidad amplía la investigación en el campo de la Nanotecnología aplicada, a través de estudios en obtención de nanocelulosa a partir de recursos fibrosos de origen forestal (madera y bambú); cabe mencionar en este caso el apoyo recibido por el Dpto. de Ciencias de la Madera, Universidad del Bio Bio y el Laboratorio de Productos Forestales de la Universidad de Concepción, Chile.

El laboratorio de Pulpa y Papel UNALM cuenta con un equipamiento básico para investigación en celulosa y papel: análisis químicos, obtención de pulpas celulósicas, elaboración y ensayos de papel, implementado con inicialmente con apoyo de las NNUU-ONUDI (1970) y Gobierno de Canadá (1984). Las investigaciones con nanocelulosa se iniciaron con el apoyo del CONCYTEC y se logrado una implementación básica, además de contar con el apoyo de un programa de cooperación con el grupo de Investigación de la Universidad de Lima.

La Universidad Nacional Agraria La Molina, fundada en 1902, es una institución que actualmente cuenta con ocho facultades y doce carreras profesionales, orientadas principalmente al campo agropecuario. Las facultades de la UNALM son: Agronomía, Zootecnia, Ciencias, Ingeniería Agrícola, Ciencias Forestales, Industrias Alimentarias, Economía y Planificación y Pesquería, y se encuentran ubicadas en el fundo de la universidad de más de 200 ha, ubicada al este de la ciudad de Lima. Asimismo, la UNALM cuentan con unidades descentralizadas para enseñanza e investigación, los Institutos Regionales de Desarrollo, IRD, ubicadas en las regiones de Costa (Cañete), Sierra (Jauja), y Selva (Tarapoto, San Ramón y Satipo) lo que facilita realizar las labores de investigación y extensión a la comunidad. La Universidad Nacional Agraria La Molina es una comunidad académica que ofrece, a la sociedad, una formación profesional de alta calidad, humanística, científica y tecnológica en los sectores agrosilvopecuarios, pesquero, alimentario y económico; generando conocimientos y desarrollando competencias a través de la investigación básica y aplicada para la innovación, extensión y proyección social.

La Facultad de Ciencias Forestales cuenta con dos departamentos académicos, Manejo Forestal e Industrias Forestales, a este último donde está adscrito el Laboratorio de Pulpa y Papel. Dentro de esta unidad se ha generado numerosas investigaciones referentes a productos derivados de la madera y productos no maderables. Los recursos para investigación se han ganado a través de fondos concursables de CONCYTEC, FONDECYT, INNOVATE Y Vicerrectorado de Investigación UNALM.

El laboratorio de Pulpa y Papel cuenta con los siguientes equipos, importantes, para la investigación:

- Desfibrador de Discos Bauer disco de 12", 30 HP, Baldor.
- Cámara de envejecimiento QUV/SE (marca Q-Lab).
- Clasificador de fibras Bauer McNett.
- Analizador FTIR Bruker Alpha II rango 400-4000 cm⁻¹.
- Viscosímetro Fungilab V-Compac R.
- Viscosímetro Brookfield.
- Homogenizador Unidrive X 10000 CAT 4000 a 33000 rpm.
- Estufas estéril de convección forzada 60 y 120 L AvantaGarde.
- Espectrofotómetro de UV visible.
- Ultracentrífuga Pro-Analytical C2006, Centurion Scientific.

Investigaciones

Las gestiones del laboratorio han permitido alcanzar fondos para proyectos de investigación, que se mencionan:

1) CONTRATO N°187-2018-FONDECYT-BM-IADT-AV: Papel De Envoltura Para Alimentos Elaborado Con Fibra De Bambú Y Reciclada, Reforzada Con Nanocelulosa. Responsable: Héctor Enrique Gonzales Mora.

Equipo técnico: Aldo Joao Cárdenas Oscanoa; Francisco Salas Valerio, Winnifer Atúncar Vilela, Cinthia Almeida Goshi, Deysi Guzmán Loayza, Juan Carlos Aguilar, Paola Monzón Narciso, Sandra Ccaccya Vargas. Colaboradores: Llinder Evaristo, Frank Maury.

Resultados

1.1 Paquete tecnológico: Uso del papel con nanocelulosa como aditivo para en el envasado de alimentos. Autores: responsable y equipo técnico.

1.2 Tesis de pregrado

- Winnifer Vilela Atúncar: “Efecto de celulosa nanofibrilar de bambú (*Guadua angustifolia* kunth) en propiedades fisicomecánicas de papel elaborado con fibra virgen y reciclada; tesis Ing. Forestal. <https://repositorio.lamolina.edu.pe/handle/20.500.12996/5407>. Trabajo presentado en Congreso CIADICYP Girona, 2022.
- Cinthia Almeida Goshi: *Elaboración de papeles con nanocelulosa enzimática y sus propiedades físicas y mecánicas*: Tesis. Ing. Forestal (por sustentar).

1.3 Tesis de posgrado

- Juan Carlos Aguilar Ruíz: *Estrategias de introducción al mercado del producto innovador: papel de envoltura para alimentos elaborado con fibras y nanocelulosa de bambú*. (Maestría Agronegocios).

1.4 Informes técnicos:

1.4.1 Informes de laboratorio

- Uso del papel con nanocelulosa como aditivo para en el envasado de frutas de arándanos y aguaymantos. Autor responsable: Ing. Walter Francisco Salas Valerio. Equipo técnico: Sandra Ch., LL. Evaristo.

Informe sobre la caracterización del papel con nanocelulosa mediante microscopía electrónica de Barrido. Responsable: Gonzales, H. Equipo técnico: Cárdenas, A.; Almeida, C.; Atúncar, W; Monzón, P.

1.4.2 Informes de aplicación

Informe N°1: Producción De Celulosa Microfibrilada Y Aplicación En Empastes Papeleros De CARVIMSA. (Lima, abril 2022).

Informe N°2: Adición De Celulosa Microfibrilada En Formulaciones Papeleras De CARVIMSA (Posadas: 29 junio 2022).

Contacto en Fábrica Ing. Henry Santa Cruz. Responsable UNALM Dr. Enrique Gonzáles Mora. Responsables PROCYP-IMAM Dra. María Cristina Area; Dr. Fernando Esteban Felissia. Responsable CYTED-NA-NOCELIA Dra. María Evangelina Vallejos. Encargada de experiencias Dra. Nanci Ehman. Desarrollo de experiencias Mgter. Deysi Guzmán Loayza Tec. Enrique Cabrera Vaquerizo Est. Jisennia Marleny Vera Garcia; Est. Aleshka Nicolle Chinchay Bengoa.

2) CONTRATO N° 009-2020 FONDECYT-BM. Desarrollo de papel de embalaje biodegradable y antibacterial utilizando un film bica-pa basado en nanocelulosa procedente de residuos forestales de Bolaina (Guazuma crinita) con incorporación de nanopartículas de cobre para la industria alimentaria. Entidad Ejecutora: Universidad de Lima. Entidad asociada: UNALM. Responsable del proyecto: Dra. Silvia Ponce Alvarez. Integrantes: DR. Abel Gutarra (UNI); Ing. Mg. Aldo Cárdenas O.; Dr. Enrique Gonzales M. (UNALM)

2.1 Tesis de Pregrado:

- Sergio Arango Pérez: Evaluación de nanocelulosa fibrilar (NCF) de madera de Bolaina blanca (Guazuma crinita) proveniente de una plantación de Ucayali, Perú. <https://hdl.handle.net/20.500.12996/5528>. Trabajo presentado en Congreso CIADICYP Girona, 2022.

2.2 Solicitud de patente

- Papel plastificado a partir de desechos de bolaina para la industria alimentaria. N° expediente: 000225-2023/DIN INDECOPI. Solicitantes Universidad de Lima /UNALM.

3) Artículos científicos: con integrantes del Laboratorio de Pulpa y Papel UNALM:

- Arango-Perez, S. A., Gonzales-Mora, H. E., Ponce-Alvarez, S. P., Gutierrez-Espinoza, A. A. & Cárdenas-Oscanoa, A. J. (2023). Assessment of cellulose nanofibers from bolaina blanca wood obtained at three shaft heights. *Maderas-Cienc Tecnol*, 26. <https://doi.org/10.22320/s0718221x/2024.18>
- Peng, Z., Jiang, X., Si, C., Joao Cárdenas-Oscanoa, A., & Huang, C. (2023). *Advances of Modified Lignin as Substitute to Develop Lignin-Based Phenol-Formaldehyde Resin Adhesives*. 16(15), e202300174. doi:<https://doi.org/10.1002/cssc.202300174>
- Shirley Díaz, Héctor Gonzáles Mora, María Graciela Aguayo, Cecilia Bustos y Pablo Reyes-Contreras. Maximizing bolaina wood utilization: extraction of cellulose nanofibers from sawdust waste. *European Journal of Wood and Wood Products*.
- Wang, X., Zhang, Y., Luo, J. Jiali Luo, Ting Xu, Chuanling Si, Aldo Joao Cárdenas Oscanoa, Dengxin Tang, Liya Zhu, Peng Wang and Caoxing Huang. (2023). Printability of hybridized composite from maleic acid-treated bacterial cellulose with gelatin for bone tissue regeneration. *Adv Compos Hybrid Mater* 6, 134 <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00711-7>

Producción de celulosa nanofibrilada y microfibrilada en Iberoamérica

Se terminó de editar en junio de 2024

en los talleres de Astra Ediciones

Av. Acueducto No. 829

Colonia Santa Margarita, C. P. 45140

Zapopan, Jalisco, México.

33 38 34 82 36

E-mail: edicion@astraeditorial.com.mx

www.astraeditorialshop.com

Este segundo volumen de la Red NANOCELIA se enfoca en compartir las experiencias de países iberoamericanos en la investigación, desarrollo y transferencia de la nanocelulosa. La publicación se estructura en dos partes fundamentales: la primera presenta trabajos concretos realizados por los grupos miembros de la Red, mientras que en un Anexo se exhiben los detalles de la Red Temática NANO-CELIA-CYTED, destacando los grupos participantes y sus capacidades.

ISBN: 978-84-10215-61-0

