

Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*)

PULIDO-BARRAGÁN, Eder*†, MORALES-CEPEDA, Beatriz, ZAMUDIO-AGUILAR, Minerva y LUGO-DEL ANGEL, Fabiola

Recibido Enero 09, 2016; Aceptado Marzo 18, 2016

Resumen

La celulosa es el polímero renovable más abundante que existe. La celulosa ha sido usada a partir de madera, algodón, ramio, sisal, tunicados y otras fibras de plantas para materiales de construcción, como fuente de energía y para ropa desde hace 150 años. Las fibras naturales han adquirido interés como refuerzos para polímeros por ser un material con gran disponibilidad, renovabilidad, bajo costo y biodegradabilidad. Por estas razones, las Fibras de Nanocelulosa (NFC) es considerada una alternativa prometedora para los polímeros sintéticos para aplicaciones de empaquetado. En esta investigación, la celulosa fue aislada usando como fuente el Tule (*Typha domingensis*). Algunos componentes presentes en la celulosa inicial, como la lignina residual, hemicelulosa, ceras y otros compuestos fueron removidos usando una mezcla tolueno/etanol y después se realizó un proceso de blanqueamiento con NaClO. Las fibras de nanocelulosa han sido sintetizadas por hidrólisis ácida. Después, la suspensión fue diluida y desionizada con agua para detener la reacción y la completa separación de las fibras de nanocelulosa fue obtenida por ultrasonificación. Las fibras de nanocelulosa fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier y Microscopía Electrónica de Barrido..

Celulosa, Nanofibras, Tule

Abstract

Cellulose constitutes the most abundant renewable polymer resource. Cellulose has been used in the form of Wood, cotton, bacterial cellulose, ramie, sisal, tunicate and other plant fibres for building materials, as an energy source and for clothing for about 150 years. Natural fiber has attracted interested as reinforcement for polymers because is a widely available, renewable, low cost, and biodegradable material. For these reasons, the Nanocellulose Fiber (NFC) is considered as a promising alternative to synthetic polymers for packaging applications. In this research, cellulose was isolated using southern cattail (*Typha Domingensis*) as source. Some components present in the starting material with cellulose, such as residual lignin, hemicellulose, waxes, and others compounds were removed using a toluene/etanol mixture and then a bleaching proceses with NaClO. The nanocellulose fibres have been synthesized by acid hydrolosys. After that, the suspensión was diluted with deionized wáter to stop the reaction and the complete separation of nanocellulose fibres was obtained by ultrasonication. The nanocellulose fibres were characterized by X Ray Diffraction, Fourier Transformade Infrared Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy.

Cellulose, Nanofibres, Southern Cattail

Citación: PULIDO-BARRAGÁN, Eder, MORALES-CEPEDA, Beatriz, ZAMUDIO-AGUILAR, Minerva y LUGO-DEL ANGEL, Fabiola. Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*). Revista de Energía Química y Física 2016, 3-6: 31-38.

*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: eder.pulido@upalt.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor

Introducción

En la actualidad la mayoría de los objetos de uso cotidiano para gran parte de la población mundial, están constituidos por polímeros, desde la funda del celular, la carcasa de la computadora, botellas y vasos desechables, llantas de los vehículos, fascias de autos, etc., todos ellos son fabricados a partir de polímeros como el polietileno, polipropileno, poliuretano, policarbonato, neopreno, entre otros.

Los polímeros comerciales o estándar son materiales ligeros, resistentes a la corrosión, presentan buenas propiedades mecánicas, cualidades estéticas y no son adecuados para uso a temperaturas altas.

Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente conformables en una variedad de formas. Es por este tipo de propiedades y/o características, que el uso de materiales poliméricos crece gradualmente año con año ^[1].

Una de las principales desventajas que presentan la mayoría de los polímeros, es que se convierten rápidamente en residuos debido a que cuentan con una vida útil relativamente pequeña en comparación a otro tipo de materiales.

A su vez, su alta resistencia a la degradación, genera un problema ecológico de prioritaria importancia, debido a esto, en la actualidad se busca disminuir el daño potencial que los desechos poliméricos pueden ocasionar, a través del diseño de polímeros que cuenten con una mayor vida útil o que tengan un tiempo de degradación menor, de manera que sean más amigables con el medio ambiente ^[2,3].

Las propiedades mecánicas de los polímeros son una de las características por las cuales se elige entre un polímero y otro.

Debido a esto, la modificación de compuestos poliméricos para obtener un incremento de las propiedades mecánicas, es un campo de la investigación bastante usado, ya que comercialmente se busca que el polímero sea más resistente mecánicamente y pueda ser obtenido a un menor costo.

Por otra parte, la celulosa es el polímero renovable más abundante sobre la tierra, sus fibras o derivados han sido usados en una gran variedad de aplicaciones, productos o materiales, desde hace más de 150 años ^[6]. En los últimos años ha despertado un nuevo interés en este material a partir de la obtención de la nanocelulosa, debido a que posee características bastante atractivas por ser ligera, fuerte, rígida y con un alto coeficiente de resistencia respecto a su peso, es transparente y presenta un bajo coeficiente de dilatación con la temperatura. Estas características han potencializado su uso como refuerzo a diferentes tipos de polímeros para el mejoramiento de sus propiedades mecánicas, obteniendo resultados bastantes sobresalientes ^[4-7].

Debido a que la celulosa se puede obtener prácticamente de cualquier material orgánico, presenta una gran ventaja obtenerla de fuentes que no impacten al medio ambiente, como el tule (*typha domingensis*), la cual es considerada como planta invasiva o plaga por parte de la SEMARNAT, y en la zona conurbada del sur de Tamaulipas se presenta de manera cotidiana con estragos para los mantos acuíferos de la zona.

Metodología a desarrollar

El proceso de obtención de nanocelulosa se divide en tres partes principales:

a) Extracción de celulosa de la planta.

Este proceso tiene como objetivo separar la celulosa de todos los demás componentes de la planta. La siguiente imagen describe el proceso que se lleva a cabo para su separación.



Figura 1 Diagrama de flujo del proceso de extracción de celulosa

Este primer proceso se lleva a cabo en un reactor tipo Batch, en donde se debe tener cuidado en el proceso de montaje, purgado de presión y desmontaje del reactor, antes y después de la reacción.

b) Blanqueamiento de celulosa.

El blanqueamiento tiene como objetivo eliminar el color residual que tiene la celulosa, proveniente principalmente de la lignina.

Previo al blanqueamiento se realiza un tratamiento en equipo soxhlet con una mezcla tolueno/etanol 2:1 durante 6 horas para remover ceras, colorantes e impurezas.

Se prepara una solución de NaClO al 1 %, se somete a agitación continua con una temperatura de 70 °C durante una hora. Terminado este tiempo se lava y filtra con agua destilada hasta obtener un pH neutro. Al final se seca a 80° C.

Después se realiza un tratamiento con una solución diluida de HCl 0.5 % para remover las hemicelulosas.

c) Hidrólisis ácida.

Este proceso rompe las partes amorfas de las moléculas de celulosa, las partes cristalinas al tener una mayor resistencia a los ataques ácidos, se mantienen intactas.

Se prepara una solución de H₂SO₄ al 64% en 700 ml. Se toman la celulosa blanqueada y se depositan en la solución de H₂SO₄ a una temperatura de 45 °C bajo agitación continua durante 45 minutos. Para detener la reacción, se diluye en 5 L de agua desionizada durante 2 h. Para remover el exceso de agua y ácido, la suspensión es centrifugada a 6000 rpm por 10 min [8].

La suspensión se somete a un baño ultrasónico para obtener una completa separación de las fibras.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Esta técnica de caracterización se basa en la absorción que presentan las moléculas con respecto a la radiación infrarroja.

El FTIR arroja resultados del tipo cualitativo, lo cual permite identificar y/o determinar los grupos funcionales de una molécula para los que se observan bandas características en regiones específicas del espectro generado por la prueba. Esto permite poder identificar si existe alguna transformación o modificación de los grupos funcionales de la celulosa después de haberse sometido a los diversos tratamientos.

Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de Rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

La Difracción de Rayos X se basa en la dispersión coherente del haz por parte de la materia, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Con cada tratamiento se va reduciendo la cantidad de celulosa amorfa, por lo tanto la cristalinidad de la muestra aumenta, lo cual ocasionará que en los difractogramas realizados se distinga una mayor cristalinidad después de los tratamientos realizados.

A partir de los datos obtenidos mediante esta técnica, y utilizando fórmulas como la de Sherrer y la cristalinidad, se puede obtener información como el tamaño de las nanofibras y el grado de cristalinidad de la muestra.

Microscopía Electrónica de Barrido.

Esta técnica explora la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones haciendo un barrido sobre la muestra, y genera la imagen a partir de los electrones dispersados sobre la misma. Este tipo de microfotografías otorga información acerca de la morfología de la muestra, en el caso de esta investigación dará información acerca del tamaño de las microfibras y se podrá identificar si aún se tienen algunos otros elementos indeseables en la celulosa.

Resultados

Difracción de Rayos X.

Después de realizar la síntesis de las fibras de nanocelulosa de tule se caracterizaron por Difracción de Rayos X (Gráfico 1), en donde se obtuvieron difractogramas de la planta de tule seca, la celulosa después del tratamiento con el equipo soxhlet y después de haberse sometido al blanqueamiento con el NaClO.

En donde se puede distinguir claramente una tendencia en el comportamiento después de cada tratamiento recibido.

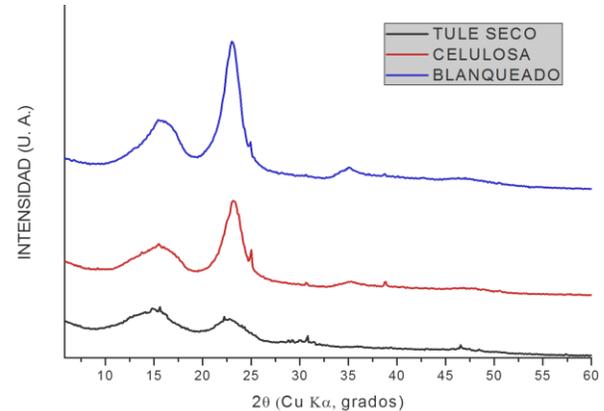


Gráfico 1 Difractograma de tulle y celulosa

En el difractograma se aprecia como aumenta la cristalinidad de la muestra al aumentar la intensidad de las reflexiones características de la celulosa en los ángulos 16° , 23° , y 35° . Lo que indica la separación de la parte amorfa de la celulosa quedando después de cada tratamiento una mayor parte cristalina. La diferencia es bastante notoria con respecto a la primera muestra, que es el difractograma del tulle seco, en ese momento la muestra es mayoritariamente amorfa, por lo tanto no presenta un patrón definido ni se aprecian las reflexiones características de la celulosa, solo pequeños comportamientos en algunos de los ángulos en donde se identifica la celulosa cristalina.

Después de haberse sometido al proceso de extracción de celulosa, se identifican claramente reflexiones en los ángulos 16° y 23° , lo que indica la pérdida de material amorfo en la muestra. Tras realizarse el blanqueamiento la intensidad de reflexiones antes mencionadas se incrementan, e inclusive se alcanza a apreciar una tercera reflexión característica en el ángulo 35° .

A través de los datos arrojados mediante esta técnica de caracterización, se puede obtener información estructural y de tamaño de fibra a través del uso de diferentes fórmulas.

Mediante la fórmula de Sherrer se puede determinar el tamaño de las nanofibras, analizando los datos arrojados en la reflexión característica en el ángulo $2\theta = 23^\circ$. La fórmula de Sherrer enuncia lo siguiente:

$$t = \frac{k \times \lambda}{\theta_B \times \cos B} \quad (1)$$

Dónde:

t = Tamaño de partícula

k = constante de Sherrer (0.9)

λ = longitud de onda de radiación

θ_B = suma del punto inicial más el punto final de la reflexión, dividida entre dos.

B = la anchura de la reflexión expresada en radianes.

Para obtener una mayor precisión al momento de calcular el diámetro de partícula, se determinó un criterio para medir el diámetro de las reflexiones de los difractogramas, en el cual, mediante el programa OriginPro 8, se determinó el punto medio de la altura de la reflexión, y a partir de ese punto, se obtenía la distancia entre la reflexión inicial y final. A partir de esta fórmula se realizaron los cálculos para determinar el tamaño de la fibra. De la misma manera, se puede usar una fórmula para determinar el grado de cristalinidad de una muestra, mediante un método propuesto por Segal et al. [9]

$$Crl = 100 \times \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} [\%] \quad (2)$$

Dónde:

Crl = El grado relativo de cristalinidad

I_{200} = Intensidad máxima (en unidades arbitrarias) del pico en $2\theta = 23^\circ$

I_{non-cr} = Intensidad mínima (en unidades arbitrarias) correspondiente al contenido amorfo en $2\theta = 20^\circ$

Tras haber usado las fórmulas de Sherrer y de Crl, se obtuvieron los datos mostrados en la Tabla 1.

	Tamaño de fibra	Cristalinidad
Tule	-----	29 %
Celulosa	6.1 nm	69 %
Blanqueamiento	5.2 nm	73 %

Tabla 1

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. Con esta técnica se obtiene información directa sobre los cambios en los grupos funcionales de la muestra antes y después de los tratamientos químicos como se muestra en el Gráfico 2.

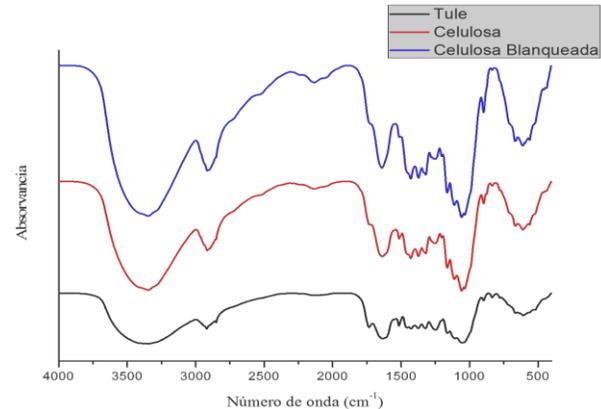


Gráfico 2 Espectro FTIR de tule y celulosa

Las bandas espectrales entre 3100-3600 cm^{-1} corresponden al estiramiento intramolecular O-H de la celulosa, entre 2850-2970 cm^{-1} se aprecia un estiramiento C-H, las bandas en 1750 cm^{-1} corresponden a vibraciones C=O, en 1060 cm^{-1} existen vibraciones y estiramientos del grupo C-O-C al igual que en 680 cm^{-1} .

En la mayoría de estas bandas se distingue un aumento en la intensidad conforme aumenta el nivel de cristalinidad, como marca la literatura. ^[10]

Microscopía Electrónica de Barrido.

A partir de las micrografías se distingue claramente la morfología de las fibras.

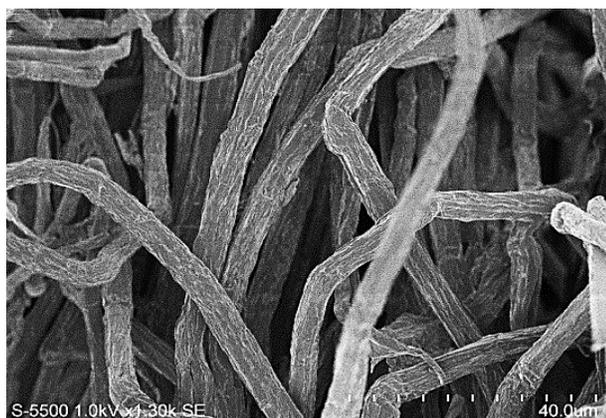


Figura 2 Micrografía Electrónica de Barrido “A” de microfibras de tule

Esta micrografía muestra fibras de celulosa de tule después realizarse la limpieza con el equipo soxhlet, desde este momento ya se puede distinguir claramente las fibras definidas con dimensiones micrométricas, lo que muestra que el proceso de extracción de celulosa en el reactor tipo Batch ha optimizado el proceso ya que las fibras naturales no alcanzan un tamaño tan pequeño.

A partir de las micrografías se realizó una medición del diámetro de las fibras con el uso de programa ImageJ, donde se obtuvieron los datos para generar el histograma mostrado en Gráfico 3.

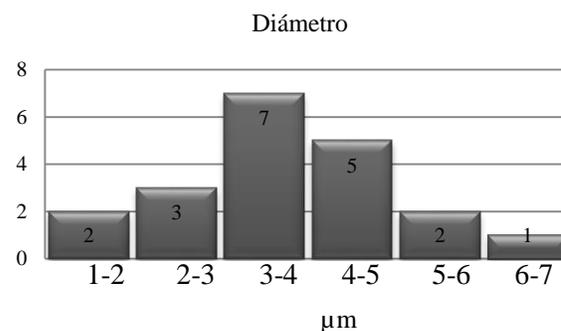


Gráfico 3 Histograma de diámetro de fibra “A”

El histograma muestra la distribución del tamaño de fibras, hay una clara mayoría de fibras con un diámetro entre 3 y 5 µm, con un promedio 3.6 µm con 20 fibras contabilizadas. De la misma manera se realizó el histograma del Gráfico 4, a partir de la Figura 3.

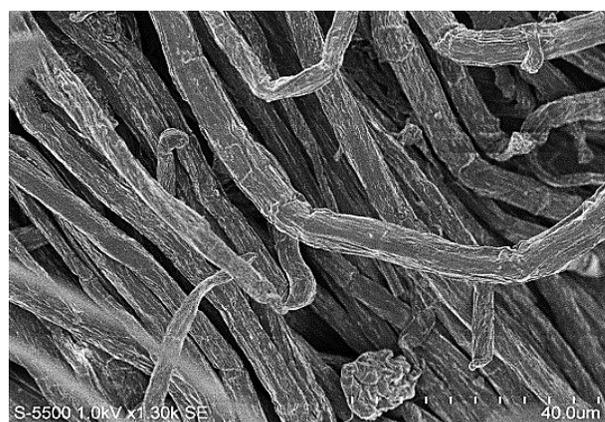


Figura 3 Micrografía Electrónica de Barrido “B” de microfibras de tule

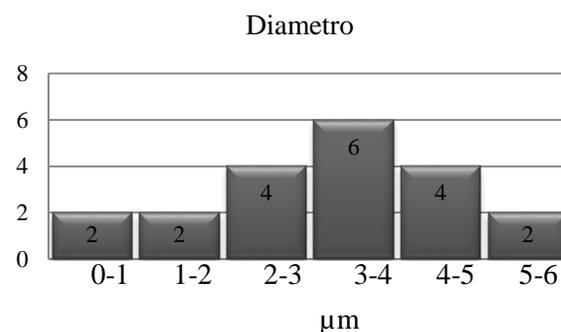


Gráfico 4 Histograma de diámetro de fibra “B”

Este histograma muestra un mayor número de fibras entre 2 y 5 μm , generando un promedio de 3.2 μm de diámetro, lo cual es muy similar al mostrado en el Gráfico 2.

Dentro de estas mismas micrografías se alcanza a distinguir fibras con diámetros menores a 1 micra, lo que indica la presencia de fibras nanométricas aún antes de haber sido realizado en proceso de blanqueamiento con NaClO y la hidrólisis ácida, lo que representa un avance significativo ya que han obtenido nanofibras con la mitad de los procesos que comúnmente se realizan para su síntesis.

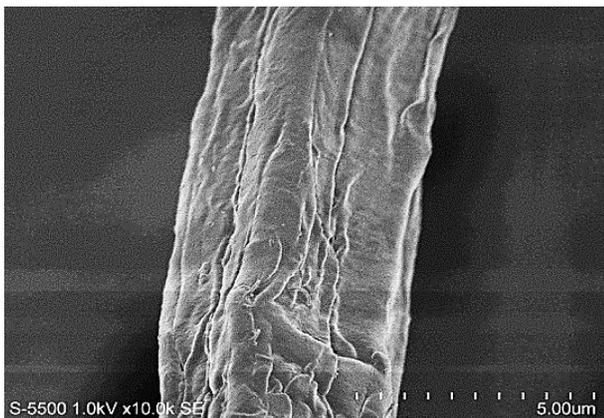


Figura 4 Micrografía Electrónica de Barrido a una escala de 5 μm

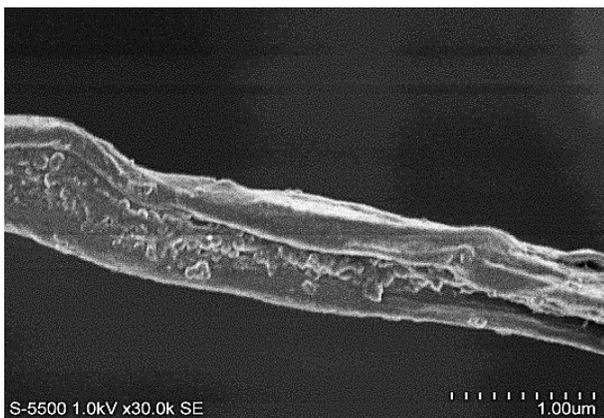


Figura 5 Micrografía Electrónica de Barrido a una escala de 1 μm

Agradecimiento

Por el apoyo otorgado a: Universidad Politécnica de Altamira. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero y Tecnológico Nacional de México.

Conclusiones

La obtención de nanofibras de celulosa a partir del Tule (*Typha Domingensis*) es bastante atractiva ya que el acceso a ella no es nada limitado, incluso ayudaría e incentivaría a los procesos de dragado por parte del gobierno que se realizan en la zona conurbada del sur de Tamaulipas en donde llega a sobrepoblar los mantos acuíferos y considerarse plaga.

Otra ventaja significativa es que esta presenta gran facilidad para ser tratada, usando menor cantidad de reactivo, menos tratamientos y un menor tiempo que otras fuentes usadas como la cascara de naranja y corona de piña, por mencionar algunas, lo que representa una potencial factibilidad a nivel industrial.

Se logró obtener una cristalinidad del 73% aún antes de la hidrólisis ácida, un porcentaje similar al que alcanzan otras fuentes con diversos métodos después de haberse realizado ese proceso, por lo que se estima que una vez aplicado este tratamiento alcance una cristalinidad de por lo menos 80 %.

Referencias

1. Askeland D.R. (1998). Ciencia e Ingeniería de los materiales. D.F., México.: International Thompson Editors.
2. Witt U., Müller R. J., Deckwer W. D., (1995) Biodegradation of Polyester Copolymers Containing Aromatic Compounds. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 32:4, 851 – 856.

3. Müller R. J., Kleeberg I. Deckwer W. D., (2000) Biodegradation of polyester containing aromatic constituents. Journal of Biotechnology. 86, 87 – 95.
4. Savadekar N. R., Mhaske S. T. (2011). Synthesis of nanocellulose fibres and effect on thermoplastics starch based films. Carbohydrate Polymers, 89, 146 – 151.
5. 8. Masoodi R., et al. (2011). Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite. Materials and Design. 36, 570 – 576.
6. 9. Aitomaki Yvonne, Oksman Kristiina. (2014). Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers. Reactive & Functional Polymers.
7. Jonathan Spender, et al. (2012). Method for production of polymer and carbón nanofiber from water-soluble polymers. Nanoletters, 12(7). 3857 – 3860.
8. Kloser E., Gray D. G. (2010). Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Poly(ethylene oxide) in Aqueous Media. Langmuir, 26 (16), 13450 – 13456.
9. Segal L, et al. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native using the x-ray diffraction. Text Res J, 29:786-794.
10. umar A, et al. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produces by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Baggasse as Agro-Waste. Journal of Materials Physics and Chemistry. 2(1). 1 - 18