



Encuentro  
de Jóvenes  
Investigadores

## OBTENCIÓN DE CELULOSA MICRO/NANOFIBRILAR Y APLICACIÓN EN PELÍCULAS BIOBASADAS

Leonardi, Valeria

Facultad de Ingeniería Química, UNL – Instituto de Tecnología Celulósica (ITC)

Director/a: Mocchiutti, Paulina

Área: Ingeniería

Palabras claves: Celulosa nanofibrilar, Xilano, Propiedades mecánicas

### INTRODUCCIÓN

Actualmente es de gran importancia el aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos (coníferas y latifoliadas, entre otras) para la obtención de productos biobasados. Los mismos son una fuente renovable de gran disponibilidad y biodegradabilidad y están constituidos principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosas como el xilano. En el presente trabajo se obtuvo micro/nanocelulosa fibrilar (CMNF) a partir de abeto por tratamiento con ácido oxálico, seguido de un tratamiento mecánico y se evaluó el efecto del agregado sobre las propiedades de películas (*films*) basadas en xilano y quitosano (polisacárido proveniente de crustáceos).

### OBJETIVOS

- Obtener celulosa micro/nanofibrilar (CMNF) a partir de pulpa para disolver de abeto y caracterizarla.
- Obtener películas biobasadas a partir de complejos de polielectrolitos de xilano y quitosano, reforzados con CMNF.
- Evaluar las propiedades mecánicas de las películas.

Título del Proyecto: USO DE LAS HEMICELULOSAS DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR EN LA APLICACIÓN DE NANOCELULOSA EN PAPEL Y EN LA OBTENCIÓN DE HIDROGELES FARMACÉUTICOS

Instrumento: PICT

Año de convocatoria: 2018

Organismo Financiador: Agencia I+D+i, MINCyT

Director: Zanuttini, Miguel



## METODOLOGÍA

Se obtuvo celulosa micro/nanofibrilar (CMNF) a partir de pulpa para disolver de abeto (conífera). Para ello, se dejó en remojo la pulpa en agua destilada durante 24 horas y, posteriormente, se realizó un pre-tratamiento mecánico utilizando un molino PFI a 12000 revoluciones. A continuación, se trató químicamente la pulpa utilizando ácido oxálico concentrado (50% p/p) y manteniéndola en un baño a 90°C durante 90 minutos. Una vez finalizado el tiempo, se filtró y se lavó la pulpa con agua caliente, para evitar la re-cristalización del ácido oxálico. Luego, se trataron las fibras en suspensión con un homogeneizador rotativo tipo Ultraturrax durante 15 minutos a 10000 rpm. Finalmente, se obtuvieron las CMNF haciendo pasar la suspensión a una consistencia de 0.3%, por un homogeneizador de alta presión, a 300 bar.

Para caracterizar las CMNF obtenidas se determinó el rendimiento de fibrilación. Para ello, la CMNF obtenida a consistencia 0.14% se centrifugó durante 30 minutos y se separó la fracción de celulosa microfibrilar (CMF) depositada en el fondo del recipiente. Luego, se utilizó la Ec.1, donde  $P_{CMNF}$  es el peso seco inicial de la suspensión,  $P_{CMF}$  es el peso de la fracción depositada en el fondo de recipiente:

$$Rend. fibril(\%) = \frac{P_{CMNF} - P_{CMF}}{P_{CMNF}} * 100 \quad Ec. 1$$

Se determinó el contenido de grupos ácidos carboxílicos por titulación conductimétrica. También, se determinó el grado de polimerización (DP) a partir de viscosimetría CUEN, según la norma TAPPI T230 om-08 y finalmente se evaluaron las dimensiones de las fibras a partir de microscopía óptica y TEM (transmission electron microscopy).

Se construyeron películas a partir de xilano, extraído de troncos de madera de álamo obtenido en la planta piloto de nuestra facultad, y quitosano, adquirido comercialmente. Estas películas se reforzaron mecánicamente con el agregado de CMNF (0%, 3%, 5%, 7%, 10% p/p). El método de preparación consta del agregado lento de las CMNF a la solución de quitosano que se encuentra en agitación y a pH 5.0. Luego, utilizando una bomba jeringa, se agrega a un caudal de 90 mL/h la solución de xilano, también a pH 5.0, sobre la suspensión. Finalmente, se homogeniza la suspensión obtenida utilizando un homogeneizador ultrasónico (500 watt, amplitud 40%), se coloca en moldes de silicona y en estufa con circulación de aire a 40°C.

Una vez obtenidas las películas, se procedió con la medición de propiedades mecánicas de las mismas. Para ello, se empleó el equipo INSTRON 3340, ubicado en el laboratorio del ITC, y se realizaron mediciones de: módulo de elasticidad, tensión y elongación. Se acompañaron estas mediciones con el registro del espesor de las películas.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### Caracterización de CMNF:

La Tabla 1 muestra los resultados de las principales características evaluadas de las CMNF obtenidas. Observamos que, a partir del tratamiento con ácido oxálico/mecánico se obtuvo un rendimiento de 88,6% de CMNF, de las cuales el 65,5% corresponde a la fracción nanocelulosa. Además, utilizando la metodología estudiada por Marx-Figini (1987), concluimos que, empleando este tratamiento, el peso molecular de la celulosa es disminuido marcadamente. Finalmente, observamos cómo aumenta la cantidad de grupos ácidos carboxílicos totales, asegurando el éxito del tratamiento con ácido oxálico.

Tabla 1 - Propiedades de las CMNF

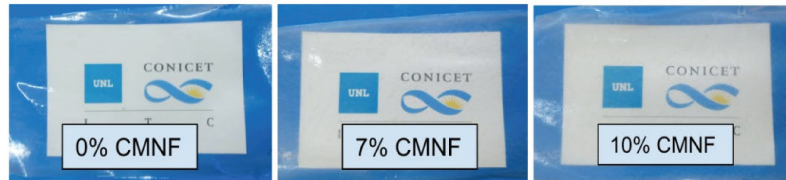
	Pulpa para disolver	CMNF
Rendimiento del tratamiento con oxálico/mecánico	--	88.6% ± 1.6%
Rendimiento de nano fibrilación	--	60.0 ± 1.6 % CNF/CMNF
Viscosidad intrínseca <sub>(viscosimetría capilar)</sub>	560 ml/g	117 ± 1.4 ml/g
DP calculado <sub>(Marx-Figini)</sub>	1333	277
Peso molecular promedio <sub>(calculado)</sub>	251 kDa	49.9 kDa
Grupos ácidos totales <sub>(titulación conductimétrica)</sub>	30.1 ± 1.5 µeq/g	267 ± 29 µeq/g

La Tabla 2 muestra las dimensiones promedio de las fibrillas de microcelulosa (CMF) y nanocelulosa (CNF) obtenidas mediante microscopía óptica y TEM, respectivamente. Se encontró que, a partir del tratamiento con ácido oxálico y luego homogenización de la pulpa se obtuvieron nanocelulosas de diámetro promedio 48 nm y de largo de hasta 1,2 µm. Teniendo en cuenta las dimensiones reportadas por otros autores (Klemm 2011), las dimensiones de las CNF obtenidas en este trabajo se encuentran entre las obtenidas utilizando el típico tratamiento químico TEMPO seguido tratamiento mecánico (CNF, ancho: 5-60 nm, largo: 5-10 µm) y aquellas obtenidas utilizando ácidos minerales concentrados (CNC, ancho: 5-50 nm, largo: 0.1-0.25 µm). Dado que en este trabajo se realizó un tratamiento químico seguido de tratamiento mecánico de las fibras, llamamos al material obtenido celulosa micro/nanofibrilar.

Tabla 2 – Dimensiones de las fracciones de celulosa microfibrilar y nanofibrilar medidas por microscopía óptica y TEM. Se realizaron 100 medidas de las dimensiones.

	Microscopía óptica - Fracción CMF	Microscopía TEM -Fracción CNF
Ancho promedio (nm)	786 ± 358	47.3 ± 22.5
Largo promedio (nm)	5331 ± 1717	876 ± 314

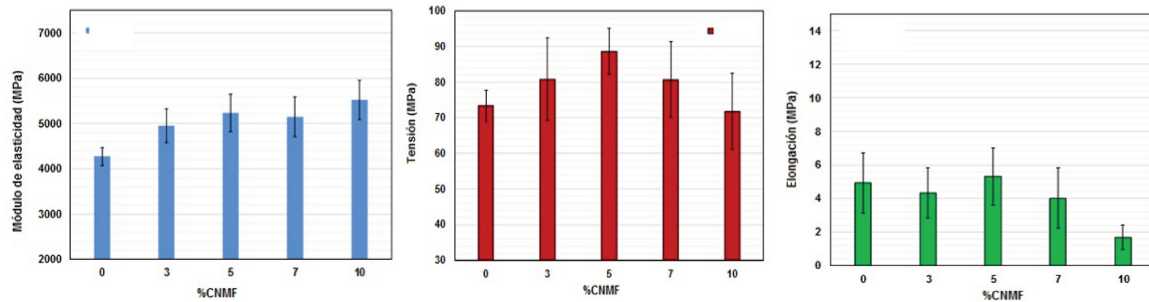
### Obtención de películas:



**Figura 1:** Aspecto de películas de xilano/quitosano conteniendo distintas cantidades de celulosa micro/nanofibrilar.

La **Figura 1** muestra el aspecto final de las películas obtenidas. Se observa que las películas de xilano/quitosano son transparentes y que el agregado de cantidades crecientes de CMNF a la formulación las torna más opacas.

### Propiedades mecánicas de las películas:



**Figuras 2, 3 y 4:** Propiedades mecánicas de las películas biobasadas de Xilano/Quitosano reforzadas con CMNF

Las **Figuras 2, 3 y 4** muestran un incremento de las propiedades de elasticidad, elongación y tensión en las películas con el agregado de un 5%p/p de CMNF respecto a aquellas películas sin el agregado de CMNF (0%p/p), esto indica un óptimo alrededor de este valor. Al agregar cantidades mayores al 5%p/p las películas se vuelven más rígidas, como demuestra la disminución de la elongación al quiebre con el agregado de un 10%p/p de CMNF, manteniendo un módulo de Young (o de elasticidad) similar al obtenido con 5%p/p de CMNF. Se puede concluir que es posible obtener películas a partir de estos biocompuestos.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**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(10), 4393-4403.

**Marx-Figini, M. 1987.** The acid-catalyzed degradation of cellulose linters in distinct ranges of degree of polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 33: 2097-2105

**Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A. 2011.** Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50: 5438-5466.