

HIDROFOBIZACIÓN DE NANOCELULOSA EXTRAÍDA A PARTIR DE ESTOPA  
DE FIQUE

LUZ AMELIA CALDERÓN VERGARA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

HIDROFOBIZACIÓN DE NANOCELULOSA EXTRAÍDA A PARTIR DE ESTOPA  
DE FIQUE

LUZ AMELIA CALDERÓN VERGARA

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICA

DIRECTORA

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

QUÍMICA, PH. D.

CODIRECTOR

SERGIO ANDRÉS OVALLE SERRANO

QUÍMICO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios y a mi familia, que me motivaron constantemente durante toda mi carrera, en especial mis padres y mi hermano Andrés Joaquín, quien ha sido el mejor ejemplo para mí a nivel profesional. Gracias por enseñarme que los sueños si se pueden cumplir con la ayuda de Dios.

A mis profesoras de primaria, Nelly y María del Rosario, por la confianza y el amor que me han brindado durante todo este tiempo.

Agradezco de manera especial a mis tutores, la doctora Marianny Yajaira Combariza Montañez, el doctor Cristian Blanco Tirado y Sergio Andrés Ovalle Serrano, por la dedicación, motivación y amabilidad. Ha sido un privilegio hacer parte de la familia GIFTEX.

Al Parque Tecnológico Guatiguará y a los laboratorios de rayos X, de microscopía y de electroquímica de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo de infraestructura.

A mis grandes amigos, Luis Miguel, Damaris, Lizeth, Victor y Nelson, porque sin ustedes, estos 5 años no hubieran sido tan especiales.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 FIQUE.....	18
2.2 CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA.....	20
2.3 DESLIGNIFICACIÓN.....	22
2.4 OXIDACIÓN MEDIADA POR TEMPO Y TRATAMIENTO MECÁNICO.....	24
2.5 POST-OXIDACIÓN DE LAS TOCN.....	26
2.6 HIDROFOBIZACIÓN DE LAS TOCN.....	27
3. MARCO DE ANTECEDENTES.....	30
4. METODOLOGÍA.....	32
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	32
4.2 OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS TOCN.....	32
4.2.1 Tratamiento de la estopa de fique.....	32
4.2.2 Deslignificación.....	33
4.2.3 Oxidación mediada por TEMPO y desintegración mecánica.....	33
4.2.4 Post-oxidación de las TOCN.....	34
4.2.5 Reacción de amidación.....	34

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS TOCN.....	35
4.3.1 Grado de oxidación.....	35
4.3.1.1 Grado de sustitución.....	36
4.3.2 Método de adsorción de azul de metileno.....	36
4.3.3 Estabilidad coloidal.....	37
4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	37
4.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FT-IR-ATR).....	38
4.3.6 Difracción de Rayos X (DRX).....	38
4.3.7 Propiedades térmicas.....	39
4.3.8 Propiedades hidrofóbicas.....	39
4.3.8.1 Medición de ángulo de contacto (CA).....	39
4.3.8.2 Pruebas de solubilidad.....	39
4.3.8.3 Balance hidrófilo-lipófilo (HLB).....	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
5.1 OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS TOCN.....	41
5.1.1 Designificación de la estopa de fique.....	41
5.1.2 Obtención de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN).....	42
5.1.3 Post-oxidación de las TOCN.....	44
5.1.4 Amidación de las TOCN y TOCN-R.....	46
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS TOCN.....	49
5.2.1 Grado de oxidación y sustitución.....	49
5.2.2 Método de adsorción de azul de metileno.....	51
5.2.3 Estabilidad coloidal.....	54

5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	55
5.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FT-IR-ATR).....	57
5.2.6 Difracción de Rayos X (DRX).....	59
5.2.7 Propiedades térmicas.....	61
5.2.8 Propiedades hidrofóbicas.....	63
6. CONCLUSIONES.....	69
7. RECOMENDACIONES.....	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de las hojas de fique de la especie uña de águila ( <i>Furcraea macrophylla</i> ).....	19
Tabla 2. Grado de oxidación (DO), grado de sustitución (DS) y contenido de carboxilato ( $\sigma$ ) por titulación conductimétrica de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.....	50
Tabla 3. Concentración y absorbancia de (a) la curva patrón de azul de metileno y (b) del sobrenadante diluido de las muestras de estopa de fique (a) crudas, (b) deslignificadas, (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.....	53
Tabla 4. MB no adsorbido y contenido de carboxilato ( $\sigma$ ) por el método de adsorción de azul de metileno de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Planta de fique. (b) Proceso de desfibrilación durante el beneficio de la hoja de fique.....	18
Figura 2. Estructura química de la celulosa.....	20
Figura 3. Oxidación mediada por TEMPO. ....	25
Figura 4. Esquema de la amidación de las TOCN.....	29
Figura 5. Imágenes de la estopa de fique: (a) cruda y (b) deslignificada.....	41
Figura 6. Mecanismo de oxidación de las CMF con TEMPO.....	43
Figura 7. Imágenes de las (a) y (b) TOCN en agua y (c) liofilizado de las TOCN.....	44
Figura 8. Mecanismo de oxidación de los aldehídos de las TOCN. (R representa el anillo de anhidroglucosa).....	45
Figura 9. Imágenes de las (a) TOCN-R en agua y (c) liofilizado de las TOCN-R.....	46
Figura 10. Mecanismo de amidación en 'un solo recipiente' para la modificación de la superficie de las TOCN.....	47
Figura 11. Modificación química superficial de las CNF.....	47
Figura 12. Imágenes del (a) producto TOCN amidado y (b) liofilizado de las TOCN amidadas.....	48
Figura 13. Adsorción de azul de metileno de la estopa de fique (a) cruda, (b) deslignificada, (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.....	52

Figura 14. Imágenes SEM de estopa de fique: (a) cruda (b) deslignificada (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.....	56
Figura 15. Espectros FT-IR-ATR de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.....	58
Figura 16. Perfiles de difracción de rayos X y cristalinidad de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.....	60
Figura 17. Comportamiento termogravimétrico de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA. Curvas (a) TG y (b) DTG.....	62
Figura 18. Ángulo de contacto para películas de a) TOCN, b) TOCN-R, c) TOCN-ODA y d) TOCN-R-ODA.....	64
Figura 19. Imágenes de (a) TOCN/agua (b) TOCN/tolueno (c) TOCN-ODA/agua (d) TOCN-ODA/tolueno y e) Espectros de transmitancia de luz de TOCN-(R) en agua y TOCN-(R)-ODA en tolueno.....	66

## RESUMEN

**TÍTULO:** HIDROFOBIZACIÓN DE NANOCELULOSA EXTRAÍDA A PARTIR DE ESTOPA DE FIQUE\*

**AUTORA:** LUZ AMELIA CALDERÓN VERGARA\*\*

**PALABRAS CLAVE:** RESIDUOS AGRÍCOLAS; FIBRAS NATURALES; ESTOPA DE FIQUE; NANOFIBRAS DE CELULOSA (CNF); HIDROFOBIZACIÓN; AMIDACIÓN

### DESCRIPCIÓN:

En este documento se presentan los resultados de investigación relacionados con el desarrollo de materiales funcionalizados a partir de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN) extraídas de estopa de fique, mediante una reacción de post-oxidación (TOCN-R) seguida de amidación en 'un solo recipiente'.

Las TOCN y TOCN-R presentan una morfología alargada en una estructura de red altamente enredada, con diámetros de alrededor de 60 y 40 nm, respectivamente, y longitudes de varios micrómetros. El contenido de carboxilo de las TOCN fue 1.57 mmol/g de celulosa que aumentó hasta 2.20 mmol/g de celulosa después del proceso de post-oxidación con clorito de sodio en medio ácido.

La amidación se logró de manera fácil y eficiente usando TBTU como agente de acoplamiento y octadecilamina (ODA) para aumentar en gran medida la hidrofobicidad tanto de las TOCN como de las TOCN post-oxidadas (TOCN-R). Los análisis FT-IR-ATR demuestran el acoplamiento covalente de las TOCN y TOCN-R con la ODA y las imágenes SEM muestran la morfología de productos de partida y finales. La transición en el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico de las nanofibras de celulosa se demuestra con base en pruebas de solubilidad, el cálculo teórico de los valores HLB, análisis termogravimétrico (TGA) y medición del ángulo de contacto (CA).

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Química, Ph. D.Co-director: Sergio Andrés Ovalle Serrano, Químico.

## ABSTRACT

**TITLE:** HYDROPHOBIZATION OF NANOCELLULOSE EXTRACTED FROM FIQUE TOW\*

**AUTHOR:** LUZ AMELIA CALDERÓN VERGARA\*\*

**KEY WORDS:** AGRICULTURAL RESIDUES; NATURAL FIBERS; FIQUE TOW; CELLULOSE NANOFIBERS (CNF); HYDROPHOBIZATION; AMIDATION

### DESCRIPTION:

This document presents the research results related to the development of functionalized materials from TEMPO oxidized cellulose nanofibers (TOCN) extracted from fique tow, by means of post-oxidation reaction (TOCN-R) followed by 'one pot' amidation.

TOCN and TOCN-R have elongated morphology in a highly entangled network structure, with diameters of around 60 and 40 nm, respectively, and lengths of several micrometers. The carboxyl content of the TOCN was 1.57 mmol/g of cellulose which increased to 2.20 mmol/g of cellulose after the post-oxidation process with sodium chlorite in an acid medium.

The amidation was easily and efficiently achieved using TBTU as a coupling agent and octadecylamine (ODA) to greatly increase the hydrophobicity of both TOCN and post-oxidized TOCN (TOCN-R). FT-IR-ATR analyzes demonstrate the covalent coupling of TOCN and TOCN-R with ODA and SEM images show the morphology of starting and ending products. The transition hydrophilic/hydrophobic behaviour of cellulose nanofibers is demonstrated based on solubility tests, theoretical calculation of the HLB values, thermogravimetric analysis (TGA) and contact angle measurement (CA).

---

\* Undergraduate final project

\*\* Science Faculty. Chemistry school. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez, Chemist, Ph. D. Co-director: Sergio Andrés Ovalle Serrano, Chemist.

## INTRODUCCIÓN

Los bioresiduos agrícolas constituyen actualmente materias primas abundantes para producir nuevos materiales biodegradables. Estos residuos son particularmente atractivos como fuentes de celulosa debido a su amplia disponibilidad y bajo costo [1]. El uso de fuentes de celulosa secundarias y terciarias, es decir, biomasa residual lignocelulósica derivada de actividades agrícolas [2], se ha convertido en la mejor propuesta para la producción de nanocelulosa en términos de ahorro de costos, consumo de energía y desarrollo económico [3], [4].

En Colombia, el fique (*Furcraea spp.*) es una planta nativa que se utiliza tradicionalmente en la obtención de fibras duras de celulosa [5]. De la desfibrilación mecánica de la hoja de fique para la extracción de fibra, se generan jugo, estopa y bagazo como subproductos en un 70%, 17% y 8%, respectivamente. Es decir, aproximadamente el 25% de los subproductos (estopa y bagazo) se pueden clasificar como fuentes celulósicas secundarias y terciarias y solo el 5% corresponde a las fibras de fique, que actualmente se consideran como el material más importante de la planta [6].

Aunque la estopa de fique es un subproducto considerado como residuo, es un material con un alto potencial para obtener materiales nanocelulósicos funcionales debido a su composición (52% de celulosa, 24% de hemicelulosa y 23% de lignina) [6]. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos productos de alto valor agregado como materiales nanocelulósicos derivados de este bioresiduo, se convierte en una alternativa sostenible para fortalecer el ciclo agroindustrial del fique, además de proporcionar beneficios socioeconómicos y ambientales [6].

La celulosa, el biopolímero más abundante en la tierra, puede derivarse de una gran variedad de fuentes como plantas, bacterias y animales marinos como tunicados [7]. A la celulosa vegetal, como la que se encuentra en el fique, se le atribuye una estructura microfibrilada en múltiples escalas formada por microfibras (CMF) y nanofibras de celulosa (CNF) de menor diámetro [4], que se encuentran inmersas en una matriz polimérica amorfa conformada por hemicelulosa y lignina [8]. La remoción de estos materiales no celulósicos se puede lograr mediante el uso de peróxido de hidrógeno en medio alcalino para hacer a la celulosa más accesible en futuras modificaciones químicas [9]. Este tratamiento tiene ventajas sobre otros métodos alternativos debido a que tiene un bajo impacto ambiental, puede proporcionar una alta eficiencia de deslignificación y tiene un bajo consumo de energía [9]. Por otra parte, la obtención de nanofibras de celulosa se puede lograr mediante la oxidación mediada por TEMPO, donde los grupos OH del C6 de la celulosa se oxidan a carboxilato a través de grupos aldehído mediante la adición de NaClO (oxidante primario) a suspensiones acuosas de celulosa que contienen el radical TEMPO y NaBr (co-oxidante) en condiciones básicas [10].

Existen numerosos informes sobre modificaciones superficiales de las nanofibras de celulosa para aumentar su hidrofobicidad sin afectar la estructura interna [11], [12], [13]. Previamente, nuestro grupo de investigación reportó un enfoque sintético en "un solo recipiente" para la amidación superficial de TOCN de celulosa microcristalina comercial, acoplando hasta un 70% de unidades carboxílicas superficiales (1.25 mmol de COOH/g de celulosa) con aminas primarias de cadena alquílica larga (dodecilamina y octadecilamina) utilizando TBTU como agente amidante [14].

El objetivo principal de este trabajo de investigación fue explorar el uso de un agrosiduo de la industria colombiana del fique como nueva fuente de nanocelulosa vía TEMPO, que en su turno se utilizó como materia prima para obtener materiales

hidrofóbicos funcionales a través de una reacción de amidación en "un solo recipiente". Adicionalmente se implementó un método simple de post-oxidación con  $\text{NaClO}_2$  para aumentar la cantidad de ácidos carboxílicos en las TOCN y así obtener nanofibras de celulosa con más sitios activos (TOCN-R) para una futura modificación química superficial [15]. Como resultado de la hidrofobización, se obtuvieron materiales con valores de ángulo de contacto altos y estabilidad en disolventes apolares tales como tolueno. Hasta donde sabemos, nadie ha utilizado un esquema experimental similar al nuestro.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar nanocelulosa hidrofóbica a partir de nanofibras extraídas de la estopa de fique.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Remover materiales no celulósicos de la estopa de fique mediante deslignificación.

Producir nanofibras de celulosa utilizando como material de partida estopa de fique deslignificada.

Obtener nanofibras de celulosa hidrofóbicas mediante una reacción de amidación.

Determinar las propiedades fisicoquímicas de las nanofibras de celulosa crudas y modificadas utilizando técnicas espectroscópicas, microscópicas y de análisis térmico.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 FIQUE

El fique (*Furcraea spp*), es una planta tropical, con hojas angostas, puntiagudas y dentadas espinosas que forman rosetas sobre un tallo erguido como se muestra en la **Figura 1a**. Su tiempo de vida media varía entre 10 y 20 años pero algunas pueden durar más de 50 años dependiendo de las condiciones de cultivo. No obstante, tanto sus características físicas como químicas cambian dependiendo de la especie de la planta y del cultivo [5]. La planta tiene su origen en América Tropical, exactamente en la región andina de Colombia y Venezuela. Más tarde el cultivo se extendió hacia otras partes del mundo como África Oriental y América Central [16].

**Figura 1.** (a) Planta de fique. (b) Proceso de desfibrilación durante el beneficio de la hoja de fique.



Fuente: Guía ambiental del subsector fiquero, 2006.

La hoja de fique se compone de fibra (5%), jugo (70%), estopa (8%) y bagazo (17%) [6]. El proceso de beneficio de la planta de fique incluye varias etapas: (i) cosecha

y arrumado, en donde se realiza el corte de la hoja y despinado o destune de la misma; (ii) desfibrado, que consiste en separar la fibra de los otros componentes que conforman la hoja mediante un proceso mecánico; (iii) fermentación y lavado de la fibra, que tiene como propósito remover los residuos sólidos y líquidos que quedan adheridos a la fibra después del desfibrado; (iv) secado y sacudido de la fibra, con la finalidad de reducir la humedad por debajo del 12% y (v) empaque de la fibra, para su transporte y comercialización [5]. Después del desfibrado de la hoja, se obtiene un 95% de materiales considerados como residuos, entre los que se encuentra la estopa o fibras cortas [5].

Como se muestra en la **Tabla 1**, la celulosa es el mayor componente de la estopa, las fibras y el bagazo, mientras que la hemicelulosa y la lignina representan menos de la mitad del contenido total. En la siguiente tabla no se incluye la información del jugo debido a que este no se compone de materiales lignocelulósicos.

**Tabla 1.** Composición química de las hojas de fique de la especie uña de águila (*Furcraea macrophylla*).

Muestra	Composición [%]		
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Bagazo	30.5 ± 1.1	29.7 ± 1.3	9.6 ± 2.4
Estopa	52.3 ± 3.0	23.8 ± 6.2	23.9 ± 7.6
Fibras	52.9 ± 2.1	23.8 ± 6.2	23.3 ± 3.9

Fuente: Exploring the composition of raw and delignified Colombia Fique fibers, tow and pulp, 2018.

En la actualidad, las fibras de fique se utilizan en la fabricación de productos artesanales, empaques y geotextiles. Sin embargo, el aprovechamiento de la planta ha sido poco tecnificado y hasta el momento no se le ha dado un valor agregado

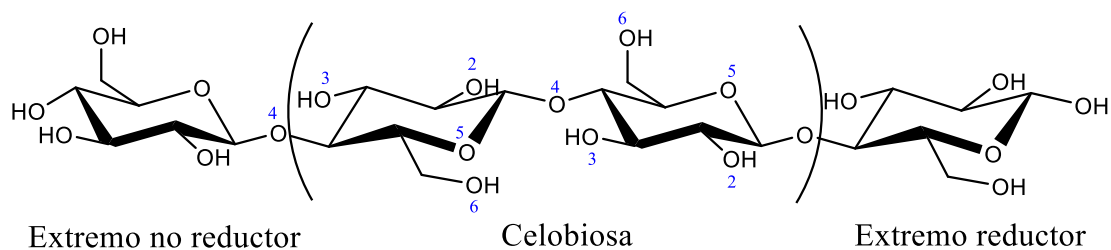
para impulsarla a otros mercados, debido a que el trabajo se ha centrado solamente en pequeños productores y artesanos [17].

Debido a que la estopa posee características fibrosas y un alto contenido de celulosa, se utiliza principalmente en el relleno de colchones y cojines, papel artesanal, producción de pulpa de celulosa, biomantos, agrotexil y empaques termoformados, entre otros. Sin embargo, a pesar de sus posibles aplicaciones, es muy común encontrarla depositada en los campos donde se efectuó el proceso de desfibrado de la planta o, incluso, siendo arrojada a fuentes de agua, donde genera contaminación [5].

## 2.2 CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA

La celulosa nativa, también conocida como celulosa I, es un homopolisacárido estructural y lineal conformado por unidades de D-glucopiranososa, unidas mediante enlaces glucosídicos  $\beta$ -D (1 $\rightarrow$ 4). La configuración más estable del biopolímero es aquella en donde cada silla de D-glucosa sufre una rotación de 180° con respecto a su vecina [18].

**Figura 2.** Estructura química de la celulosa.



Fuente: Cellulose nanocrystals: chemistry, self –assembly, and applications, 2010.

La estructura química básica de la celulosa que se presenta en la **Figura 2**, muestra un dímero llamado celobiosa que aparece como un segmento repetido. El monómero, denominado unidad de anhidroglucosa (AGU), posee tres grupos hidroxilo que se encuentran disponibles en una posición ecuatorial, confiriéndole la capacidad de formar puentes de hidrógeno con otras cadenas paralelas a ella. Además, cada cadena tiene un extremo químicamente reductor (es decir, una unidad hemiacetal) y un extremo no reductor (unidad acetal). Estos grupos y su capacidad para formar puentes de hidrógeno confieren a la celulosa propiedades importantes, en particular su (i) estructura microfibrilada en múltiples escalas y (ii) organización jerárquica (regiones cristalinas y regiones amorfas) [19]. Con respecto a estas propiedades, es claro que las cadenas lineales de celulosa se ordenan en microfibras que están unidas mediante fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno intermoleculares, entre los hidroxilos O(6)-H y el O(3)-H e intramoleculares del O(3)-H al oxígeno O(5) del anillo de la unidad siguiente y del O(2)-H al O(6)-H del residuo vecino. La distancia de enlace entre estas asociaciones está en el rango de 275 a 350 pm [8].

Las microfibras de celulosa o CMF (*cellulose microfibers*) usualmente tienen diámetros de 15-50 nm y longitudes variables, en el rango de micrómetros, que dependen de su origen biológico. Igualmente, existen nanofibras de celulosa CNF (*cellulose nanofibers*) con dimensiones menores a las microfibras de celulosa (Jonoobi et al., 2015) conformadas tanto por dominios cristalinos como por regiones amorfas [20]. Estas nanofibras pueden aislarse de la pared celular de las plantas mediante tratamientos (i) mecánicos, como *cryocrushing*, molienda u homogenización a alta presión [21]; (ii) biológicos, como hidrólisis enzimática y (iii) químicos, como hidrólisis ácida, carboximetilación, acetilación u oxidación mediada por TEMPO en la superficie de las microfibras y un subsiguiente tratamiento mecánico suave [22]. Debido a su estructura estable proporcionada por los puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, las CNF poseen características llamativas

como una gran área superficial, módulo de elasticidad grande [23] y excelente capacidad para la formación de películas [24].

La pared celular secundaria de las plantas está constituida por lignocelulosa, conformada por tres tipos de polímeros, celulosa (40-80%), hemicelulosa (10-40%) y lignina (5-25%), que están fuertemente entrelazados y unidos químicamente por fuerzas covalentes y no covalentes. En general, la celulosa es una sustancia fibrosa, resistente e insoluble en agua [25], que junto con la hemicelulosa y lignina, se ensamblan mediante puentes de hidrógeno, enlaces covalentes y fuerzas débiles del tipo van der Waals [8].

Por otro lado, las hemicelulosas están conformadas por cadenas amorfas altamente ramificadas de diferentes tipos de sacáridos como D-manosa, D-glucosa, D-xilosa, D-galactosa, L-arabinosa, ácido 4-*O*-metil-glucurónico, ácido *D*-galacturónico y ácido *D*-glucurónico. Los azúcares están unidos entre sí por enlaces glicosídicos  $\beta(1\rightarrow4)$  y ocasionalmente  $\beta(1\rightarrow3)$ , entre otros [26]. De igual manera, estructuralmente, las ligninas son heteropolímeros aromáticos amorfos cuyas unidades básicas están formadas por tres bloques principales: alcohol cumarílico (*p*-hidroxifenil propanol), alcohol coniferílico (guayacil propanol) y alcohol sinapílico (siringil propanol) que están unidos principalmente por enlaces éter y carbono-carbono [27].

### **2.3 DESLIGNIFICACIÓN**

Por lo general, la producción de nanofibras de celulosa requiere un tratamiento previo de la materia prima que implica una deslignificación; este paso es obligatorio e incluye un tratamiento termoquímico de la fibra celulósica con diferentes productos químicos, tales como NaOH [28], KOH [29] o disolventes orgánicos [30], entre otros,

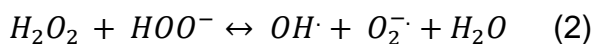
bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempos de reacción, con el fin de eliminar los compuestos no celulósicos como hemicelulosa y lignina [1]. Además, el proceso puede ser mecánicamente asistido o mejorado con el uso de ultrasonido o microondas, ya que esta energía puede romper las interfaces entre los polímeros unidos principalmente por puentes de hidrógeno [30].

El blanqueo de los materiales lignocelulósicos, en algunos casos, se logra mediante el uso de peróxido de hidrógeno en medio alcalino (tratamiento AHP), debido a que éste método presenta ventajas sobre otros tratamientos alternativos por ser eficiente y más respetuoso con el medio ambiente [31]. Durante el tratamiento en medio alcalino, el  $H_2O_2$  reacciona con la lignina a través del anión hidroperóxido ( $HOO^-$ ), un nucleófilo fuerte que, durante el blanqueo, elimina especies cromóforas de la lignina, particularmente estructuras de carbonilo conjugadas que son muy propensas a reaccionar [32].

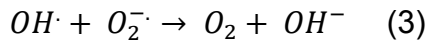
El  $H_2O_2$  es un ácido débil que se disocia en agua para generar el anión hidroperóxido como se muestra en la **Ecuación (1)**. Este anión es la especie más importante en las reacciones de oxidación [33].



En medio alcalino, el anión hidroperóxido puede reaccionar con peróxido de hidrógeno remanente para formar radicales más activos tales como el radical hidroxilo y el anión radical superóxido como se observa en la **Ecuación (2)**.



Luego, los radicales hidroxilo y superóxido pueden generar oxígeno molecular como se muestra en la **Ecuación (3)**.

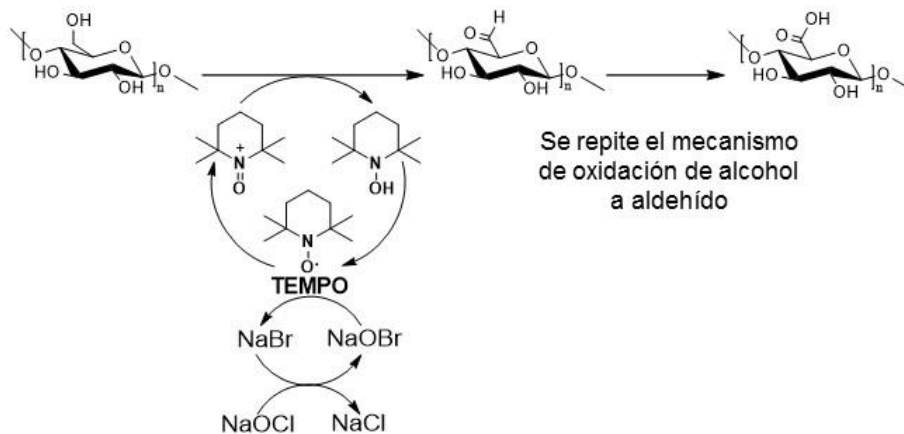


La temperatura es clave en este tratamiento para aumentar la eficiencia de la deslignificación; un aumento en la temperatura hace que el valor  $pK_a$  decrezca ( $K_a = [H^+][HOO^-]/[H_2O_2]$ , incrementa), esto significa que la concentración de iones  $HOO^-$  aumenta con la temperatura y por lo tanto la tasa de blanqueo de la materia prima con peróxido de hidrógeno debe aumentar [34]. Como resultado, después del tratamiento AHP, el material posee menos rigidez y mayor cristalinidad, flexibilidad y módulo de elasticidad, entre otras propiedades [35]. Adicionalmente, la deslignificación aumenta la eficiencia de la oxidación superficial mediada por TEMPO para obtener nanofibras de celulosa [9].

## 2.4 OXIDACIÓN MEDIADA POR TEMPO Y TRATAMIENTO MECÁNICO

Las nanofibras de celulosa se preparan usualmente a partir de fibras de celulosa nativas a través de la oxidación mediada por TEMPO y tratamiento mecánico [36]. Durante el proceso de oxidación se puede efectuar la modificación superficial de la celulosa, en la que los grupos funcionales carboxilato y aldehído pueden ser introducidos en condiciones acuosas y suaves [37].

**Figura 3.** Oxidación mediada por TEMPO.



Fuente: Oxidation of primary alcohols to carboxylic acids: a guide to current common practice, 2007.

El principio básico de esta forma de tratamiento consiste en la oxidación de los grupos hidroxilo primarios del C6 de la celulosa en carboxilato a través de grupos aldehído mediante la adición de NaClO, que actúa como oxidante primario, a suspensiones acuosas de celulosa en presencia del catalizador TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo) y NaBr a pH 10-11 y temperatura ambiente. Cuanto más se añade NaClO, más grupos carboxilato se forman en la superficie de las CMF [38].

Los grupos carboxilato creados en las microfibras de celulosa tienen cargas aniónicas en agua ( $pK_a = 2.8 - 3.7$  para ácidos poliurónicos), generando repulsiones electrostáticas entre las microfibras que, en consecuencia, ayudan al proceso de desintegración y contribuyen a la formación de microfibras individuales [13].

Luego de la oxidación, se suele seguir con un tratamiento mecánico como aplicación de ondas mecánicas (ultrasonido), ya que este proceso tiene un impacto

significativo sobre las dimensiones de las nanofibras obtenidas [39]. La energía del ultrasonido se transfiere a las cadenas de celulosa a través de un proceso llamado cavitación, que se refiere a la formación, crecimiento y colapso violento de cavidades de vapor que se forman en el agua u otro fluido en estado líquido cuando éste alcanza su presión de vapor. Las cavidades formadas implosionan generando ondas que viajan en el líquido a velocidades próximas a las del sonido. La energía proporcionada por la cavitación es de aproximadamente 10-100 kJ/mol, que está dentro de la escala de energía del enlace de hidrógeno. Por lo tanto, el impacto ultrasónico puede desintegrar gradualmente las fibras de celulosa de tamaño micrométrico en nanofibras dependiendo de la potencia, la temperatura y el tiempo de procesamiento [40].

Después de la oxidación de la celulosa con TEMPO, las nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO resultantes TOCN (*TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers*) tienen unidades carboxílicas en forma de sal sódica (-COONa). Sin embargo, al final de la oxidación con TEMPO, no todos los alcoholes primarios se oxidan completamente a ácidos carboxílicos quedando como remanentes en la superficie de las CMF [14].

## 2.5 POST-OXIDACIÓN DE LAS TOCN

Como se muestra en la **Figura 3**, la oxidación del hidroxilo primario a carboxilato en la superficie de las CMF pasa a través de un aldehído intermedio mediante una combinación de TEMPO y tratamiento mecánico. Sin embargo, en varios artículos se reporta que no todos los aldehídos están completamente oxidados a ácidos carboxílicos en el producto final a pesar del tratamiento riguroso de oxidación con TEMPO y de la susceptibilidad de los aldehídos a la oxidación [41], [42]. Hasta el momento, se ha argumentado que los aldehídos remanentes son el resultado de la

formación de hemiacetales con grupos -OH pertenecientes a otras cadenas de celulosa impidiendo la oxidación completa a ácido carboxílico [36].

Adicionalmente, para aumentar el contenido de carboxilato en la nanocelulosa oxidada con TEMPO, se realizó un protocolo simple llamado post-oxidación de las TOCN, basado en la reacción de oxidación de Pinnick con algunas modificaciones [43] usando  $\text{NaClO}_2$  y ácido acético a pH 3-4 para obtener el producto TOCN-R. El  $\text{NaClO}_2$  se ha utilizado ampliamente en la oxidación de los aldehídos remanentes de las TOCN a ácidos carboxílicos para evitar interferencias con el acoplamiento de los grupos ácidos y otros compuestos de interés en futuras reacciones de modificación superficial [15], [44].

Cabe resaltar que la post-oxidación de las TOCN con  $\text{NaClO}_2$  puede causar reacciones secundarias debido a su poder oxidante  $E^\circ (\text{HClO}_2 / \text{HClO}) = 1.635 \text{ V}$ , lo que hace que la reacción no sea selectiva. Hasta ahora, la única prueba que se ha reportado sobre la existencia de aldehídos intermedios remanentes en las TOCN, es el aumento en el contenido de carboxilato determinada por titulación conductimétrica después del proceso de post-oxidación [45].

## **2.6 HIDROFOBIZACIÓN DE LAS TOCN**

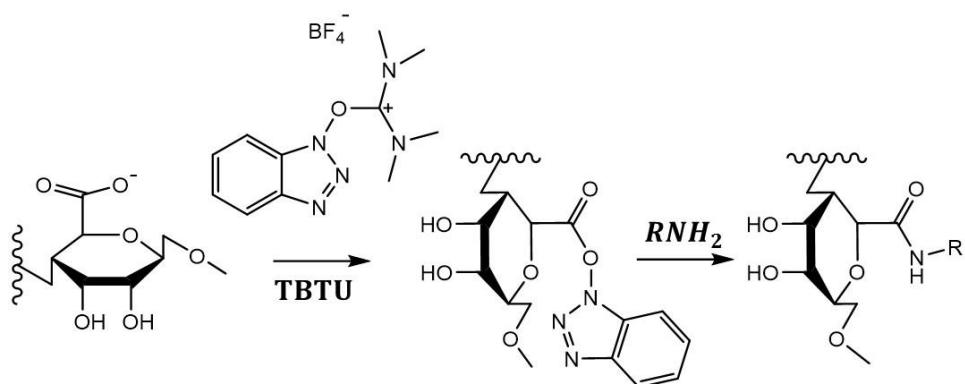
La reactividad de la superficie de la celulosa, y por lo tanto su modificación, básicamente depende de tres grupos -OH disponibles en los carbonos C2, C3 y C6 por unidad de D-anhidroglucosa, que sirven como sitios activos para realizar modificaciones químicas destinadas a producir materiales funcionales. Sin embargo, la mayoría de las modificaciones químicas en la celulosa implican reacciones del alcohol primario, el más reactivo de los tres grupos hidroxilo. Este es

el caso del tratamiento de la celulosa con TEMPO, en donde se oxida a carboxilato el grupo hidroxilo primario para producir TOCN [14].

Varios informes han discutido la aplicación de las CNF en el refuerzo de matrices poliméricas no polares para mejorar su resistencia a la tracción y tenacidad [25]. Sin embargo, este tema ha sido un desafío para los investigadores ya que la integración de CNF hidrófilas en materiales hidrófobos conduce a una baja adhesión y, por lo tanto, a un enlace interfacial débil en el material resultante. Una de las principales alternativas para aumentar las interacciones celulosa-polímero ha sido la modificación superficial de la celulosa mediante la unión de materiales hidrofóbicos con los grupos carboxilato creados en la superficie de las TOCN para cambiar sus propiedades químicas [46].

Las CNF se han hidrofobizado mediante la formación de enlaces iónicos o covalentes utilizando silanos o alquilaminas, a través de reacciones químicas tales como esterificación, sililación y amidación, entre otros. Generalmente, las reacciones de amidación de nanocelulosa que se han reportado hasta la fecha se llevan a cabo mediante el uso de agentes de acoplamiento tales como carbodiimidas solubles en agua, como EDC [1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida] o sus análogos (EDAC, DCC) y NHS (N-hidroxisuccinimida) que promueven la formación de un sistema conjugado de carboxilamina estable. Sin embargo, estos procesos implican reacciones lentas que requieren alta temperatura, valores de pH específicos y múltiples etapas que los hacen tediosos; por lo tanto, es de gran interés desarrollar procedimientos más eficientes y rápidos, como las llamadas reacciones de amidación en "un solo recipiente" para producir materiales funcionales con gran potencial en diversas aplicaciones, como agentes de superficie activa [14]. Los agentes acilantes más comúnmente utilizados en las reacciones de amidación son sales de fosfonio, aminio y uronio como TBTU y HBTU, que hasta la fecha solo se habían usado para la síntesis de proteínas y péptidos [14].

**Figura 4.** Esquema de la amidación de las TOCN.



Se reportó anteriormente un método para la amidación superficial de las TOCN haciendo reaccionar los grupos carboxilato con aminas primarias (octadecilamina y dodecilamina) usando como agente de acoplamiento sal de TBTU (2-(1H-benzotriazol-1-il)-1,1,3,3-tetrametiluronio tetrafluoroborato) con la finalidad de aumentar la hidrofobicidad del compuesto [14]. Como se observa en la **Figura 4**, en medio básico, el anión carboxilato en la superficie de las TOCN puede reaccionar con la sal de TBTU para formar *in situ* un “éster activo”, el cual forma el producto amidado al reaccionar con la amina primaria [14]. En la **sección 5.1.4** se describe el mecanismo de amidación en ‘un solo recipiente’ propuesto para la modificación de las TOCN.

### 3. MARCO DE ANTECEDENTES

Los trabajos científicos sobre nanocelulosa han aumentado considerablemente en los últimos cuatro años. Si bien, la mayoría de los trabajos pioneros publicados en esta área se refieren a la preparación y caracterización de nanocelulosa (cristalinidad, grado de polimerización y morfología), hoy la mayor parte de los documentos publicados están relacionados con la aplicación de estas nanoestructuras en nanocompositos, lo que demuestra el gran interés específico de la comunidad científica hacia la industrialización y el desarrollo de nuevos productos nanotecnológicos, gracias a gran potencial prometedor de este material.

En el tratamiento de la biomasa lignocelulósica, para recuperar la celulosa es necesario eliminar la barrera de hemicelulosa y lignina [47]. Por ejemplo, el pretratamiento ácido se ha aplicado en varios materiales de biomasa como pasto, maderas duras y desechos agrícolas dando buenos resultados en la solubilización de materiales amorfos no celulósicos [48]. También se ha utilizado ampliamente el pretratamiento alcalino con hidróxido de sodio [34] para la deslignificación de maderas duras, paja de trigo, pasto cambiante y bagazo [49], entre otros.

Por otro lado, en un estudio reciente se reportó la obtención, por hidrólisis ácida, de nanocristales de celulosa a partir de la estopa y bagazo de fique y su caracterización por métodos espectroscópicos y microscópicos. Además, se compararon sus propiedades con CNF de otras fuentes vegetales [50]. Paralelamente, se aislaron y caracterizaron nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales por medio de tratamientos químicos y mecánicos para valorar su capacidad en una eventual aplicación en el reforzamiento de compuestos termoplásticos [51].

Por otra parte, fibras de fique nanoestructuradas se han utilizado para la degradación de fenoles de aguas residuales industriales utilizando nanocompositos de celulosa-MnO<sub>2</sub> y celulosa-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [52]. De manera similar, se realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc sobre fibras de fique en donde el biocomposito resultante se utilizó para realizar ensayos de degradación de soluciones acuosas de 2,4,6-triclorofenol y se caracterizó mediante diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas [53]. También se ha planteado la síntesis de un biocomposito de CMF, proveniente del bagazo y estopa de fique mediante la oxidación con TEMPO y NPs de ZnO con la finalidad de evaluar sus propiedades antibacteriales [54].

En la búsqueda de materiales ecológicamente amigables y de bajo costo energético, las fibras de fique fueron utilizadas como reforzamiento para la fabricación de paneles de matriz de poliéster con el fin de evaluar el desempeño mecánico del reforzamiento mediante técnicas fractográficas [55].

Finalmente, se han modificado superficialmente fibras de fique, empleando silanos como agentes de acoplamiento y otros tratamientos diferentes a los propuestos en este proyecto, con la finalidad de aumentar la hidrofobicidad del producto [56]. De manera similar, Shimizu [57] preparó películas de nanocelulosa hidrófobas, dúctiles y transparentes de dispersiones acuosas de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO con alquilamonio cuaternario como contraion para los grupos carboxilato de la superficie de las TOCN. Un trabajo semejante fue publicado por Cunha [58], en donde sintetizó biopolímeros altamente hidrófobos mediante la pentafluorobenzoilación heterogénea controlada de sustratos de celulosa vegetal y bacteriana.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

La estopa de fique (*Furcraea macrophylla*) fue recolectada de la desfibrilación mecánica de hojas de fique en el área rural de San Joaquín, Santander, Colombia. El radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1 oxilo) se adquirió de Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, EE.UU.) y el hipoclorito de sodio (NaClO, 15%) de Carlo Erba Reagents (Milán, Italia). El bromuro de sodio (NaBr), hidróxido de sodio (NaOH), etanol (EtOH), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), metanol (MeOH), N,N-dimetilformamida (DMF), cloruro de tetrametiltionina (azul de metileno (MB)), ácido acético (glacial), ácido clorhídrico (HCl, 37%), clorito de sodio (NaClO<sub>2</sub>, 24%) y octadecilamina (ODA) se compraron en Merck (Darmstadt, Alemania). El ([O-(1Hbenzotriazol-1-il) -N, N, N', N'-tetrametiluronio tetrafluoroborato] (TBTU, 97%) fue comprado en Chempep (Wellington, FL, EUA). Todos los reactivos químicos se usaron sin purificación adicional. Las soluciones acuosas y las suspensiones se prepararon con agua ultrapura (18 MΩ · cm @ 25 °C).

### 4.2 OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS TOCN

**4.2.1 Tratamiento de la estopa de fique.** Este proceso se realizó de acuerdo con reportes previos [6] realizados por nuestro grupo de investigación. La estopa fue cepillada para eliminar impurezas de material vegetal, restos de bagazo aún presentes en ella y, facilitar su manejo en los posteriores tratamientos. A continuación la estopa se sumergió en un baño de ultrasonido, con agua destilada durante 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, la estopa limpia se dejó secar a 60 °C durante 24 h. Las fibras limpias obtenidas mediante este procedimiento se etiquetaron como “fibras crudas”.

**4.2.2 Deslignificación.** Para el proceso de deslignificación se siguió el método reportado anteriormente por Ovalle [6] para la deslignificación de la estopa cruda. Se agregaron 24 g de estopa de fique cruda a la solución y la mezcla se mantuvo en un baño ultrasónico, durante 2 horas a 70 °C. Seguidamente, la estopa se lavó con abundante agua destilada en un filtro de celulosa y se sumergió en 1 L de agua destilada, a temperatura ambiente, durante 15 minutos en el baño ultrasónico para facilitar la remoción de remanentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOH. Finalmente la estopa deslignificada se dejó secar a 60 °C durante 24 h.

**4.2.3 Oxidación mediada por TEMPO y desintegración mecánica.** Las nanofibras de celulosa se prepararon a partir de estopa deslignificada, mediante la reacción de oxidación con TEMPO y tratamiento mecánico, siguiendo el procedimiento reportado por Saito & Isogai [36].

Se adicionaron 5 g de estopa deslignificada a 300 mL de agua destilada, y aparte, se mezclaron 500 mg de NaBr y 80 mg de TEMPO en 20 mL de agua que posteriormente se añadieron a la estopa. Seguidamente se agregaron gota a gota 158 mL de NaClO al 5% y la mezcla se mantuvo en un baño ultrasónico (Bransonic CPX3800, 40 kHz, 130 Watt). Durante la reacción el pH de la mezcla se mantuvo en 10.5 empleando una solución 1 M de NaOH.

Cuando el proceso de oxidación terminó (hasta que el pH dejó de variar significativamente), se adicionaron 80 mL de etanol y se hicieron lavados con agua destilada mediante centrifugación hasta un pH de aproximadamente 8, a 4700 rpm durante 15 minutos. Se separó la fracción celulósica resultante y se disolvió en 500 mL de agua destilada. Esta mezcla fue desintegrada mecánicamente mediante ultrasonido (Sonics vibra-cell VC750, 20 kHz, 750 Watt) durante 10 minutos con

pulsos 1:1 y se centrifugó de nuevo bajo las condiciones ya mencionadas. Finalmente, se almacenó la fracción soluble en agua para los posteriores análisis. El material producido mediante esta metodología se conoce como TOCN (*TEMPO oxidized cellulose nanofibers*, por sus siglas en inglés).

**4.2.4 Post-oxidación de las TOCN.** La reacción de post-oxidación se utilizó para aumentar la cantidad de ácidos carboxílicos de las TOCN de acuerdo con el procedimiento reportado por Mishra [44]. 2 g de TOCN se mezclaron con 20 mL de una solución de NaClO<sub>2</sub> al 24% p/p y ácido acético diluido hasta pH 3-4 para evitar la hidrólisis de las nanofibras. La mezcla se llevó a una concentración 1% p/v de celulosa añadiendo agua y se dejó reaccionar durante 2 horas a 50 °C. Finalmente, las TOCN post-oxidadas (TOCN-R) se enfriaron a temperatura ambiente y se lavaron repetidamente con agua ultrapura por filtración.

**4.2.5 Reacción de amidación.** La reacción de amidación en “un solo recipiente” de las TOCN y TOCN-R se realizó utilizando sal de uronio TBTU y ODA siguiendo el procedimiento reportado por Gómez [14]. A diferencia de este último, en nuestro caso se usó solamente octadecilamina para la modificación química superficial, debido a los mejores resultados obtenidos en cuanto a hidrofobización en comparación con los productos amidados con dodecilamina.

Inicialmente la sal de TBTU (relación molar TBTU:TOCN 2:1) se disolvió en DMF y se añadió a una suspensión de nanofibras (100 mL de H<sub>2</sub>O, 1% en peso). La mezcla se mantuvo bajo agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después del acondicionamiento, la solución de la amina primaria en DMF fue añadida en exceso (relación molar grupo amina:COOH 4:1) a la mezcla. Ésta se dejó reaccionar bajo agitación constante y a temperatura ambiente durante 2 h. Para eliminar los subproductos de reacción y cualquier amina primaria residual,

el producto amidado se lavó secuencialmente, bajo filtración a vacío, primero con metanol, luego con una solución de HCl (0.01 M) y finalmente con agua. Los productos amidados se denominaron TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS TOCN

**4.3.1 Grado de oxidación.** La titulación conductimétrica es uno de los métodos más usados y reproducibles para determinar el contenido de grupos carboxilo ( $\sigma$ ) y el grado de oxidación (DO, degree of oxidation) de las muestras de celulosa oxidada [59].

Para la medición del contenido de unidades carboxílicas, se añadió una solución 1 M de HCl a una dispersión acuosa de TOCN, que contenía 50 mg de nanofibras de celulosa, hasta pH 2 y la solución se dejó reaccionar, bajo agitación magnética, durante 15 minutos. El mismo procedimiento se realizó para 50 mg de estopa cruda, deslignificada, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA. La titulación conductimétrica se realizó por triplicado utilizando una solución 0.01 M de NaOH [14].

Durante este procedimiento se midió el cambio de conductividad de las suspensiones con un conductímetro HANNA HI 933100 y a partir de estos resultados se calcularon los valores DO y  $\sigma$  con base en las siguientes ecuaciones:

$$DO = 162 (V_2 - V_1)c [m - 36 (V_2 - V_1)c]^{-1} \quad (4)$$

$$\sigma = [c (V_2 - V_1)]m^{-1} \quad (5)$$

Donde  $c$  es la concentración de la solución titulante en (mol/L), la diferencia entre  $V_1$  y  $V_2$  representa el volumen de NaOH necesario para neutralizar los ácidos carboxílicos de las muestras celulósicas en (L) y  $m$  es la masa de la muestra en (g).

Generalmente, las curvas de titulación conductimétrica muestran dos puntos de flexión: el primero muestra la neutralización del ácido fuerte, HCl, donde el valor de la conductancia disminuye rápidamente debido al desplazamiento del  $H^+$  por los cationes  $Na^+$ , y el segundo representa la neutralización del ácido débil,  $-COOH$ , donde la conductancia permanece constante. Cuando ambos ácidos se han neutralizado por completo, la conductividad aumenta debido al exceso de iones  $OH^-$  procedentes de la base [60].

**4.3.1.1 Grado de sustitución.** El contenido de carboxilato y grado de oxidación de las TOCN modificadas se calculó siguiendo el mismo procedimiento de conductividad descrito en la **sección 4.3.1**. Adicionalmente, se calculó el grado de sustitución (DS), definido como la diferencia entre el grado de oxidación después ( $DO_{(TOCN(R)-ODA)}$ ) y antes ( $DO_{(TOCN(R))}$ ) del proceso de amidación [14].

$$DS = DO_{(TOCN(R)-ODA)} - DO_{(TOCN(R))} \quad (6)$$

**4.3.2 Método de adsorción de azul de metileno.** Para esta medición se suspendieron 0.5 g de muestra (estopa de fique cruda, estopa de fique deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA) en 25 mL de una solución acuosa de azul de metileno (300 ppm) y 25 mL de solución tampón de borato sódico a pH = 8.5. La mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y se centrifugó a 4500 rpm durante 20 minutos. Luego, se añadió 1 mL de sobrenadante a 1 mL de una solución de HCl 0.1 M y se añadió agua destilada hasta

un volumen final de 10 mL. Finalmente, la cantidad de azul de metileno no adsorbido se cuantificó mediante mediciones UV-Vis (espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis UV-2401PC) a 663 nm [61]. El contenido de carboxilato de las muestras de celulosa se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$COOH \text{ (mmol/g celulosa)} = [0.00313 (7.5 - A)]E^{-1} \quad (7)$$

Donde  $A$  representa la cantidad de azul de metileno libre después de la adsorción (mg),  $E$  es el peso de la muestra seca (g), 7.5 es la cantidad de azul de metileno libre antes de la adsorción (mg) y 0.00313 es el inverso del peso molecular del azul de metileno.

Para la curva patrón se utilizó una solución stock de azul de metileno (3 mg de MB/100 mL de agua) para preparar soluciones en el rango de 0 a 4.2 ppm.

**4.3.3 Estabilidad coloidal.** Las mediciones de potencial  $\zeta$  se llevaron a cabo en un instrumento Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Worcestershire, Reino Unido) equipado con una célula capilar 1070. Se emplearon suspensiones acuosas de TOCN y TOCN-R al 0,1% (p/v) y suspensiones de la misma concentración de TOCN-ODA y TOCN-R-ODA en tolueno para determinar su estabilidad.

**4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Mediante SEM se observó las dimensiones y cambios morfológicos de la estopa cruda después de todos los tratamientos químicos realizados. El análisis se realizó en un instrumento FEI QUANTA FEG 650 (Oregón, EE. UU.) equipado con un detector de campo a 20 kV. Las muestras se recubrieron con oro antes de la medición usando un sistema Quorum 150T ES (Oregon, EE. UU.).

**4.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FT-IR-ATR).** La toma de los espectros infrarrojos se realizó en el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier FT-IR-ATR marca Bruker-Tensor 27 utilizando el aditamento de ATR marca Bruker A225/Q Platinum con cristal de diamante de índice de refracción 2. El espectro IR se tomó en el intervalo de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  con resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , velocidad de 2.2 kHz y 32 scans. Los espectros se graficaron utilizando el programa Origin Pro 9.0.

**4.3.6 Difracción de Rayos X (DRX).** Con el fin de analizar la estructura cristalina de los materiales celulósicos se utilizó la difracción de rayos X. Las muestras fueron analizadas en el difractómetro marca Bruker modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci de haz paralelo, radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  y detector de área VANTEC-500. Los difractogramas se graficaron utilizando el programa PowderX y Origin Pro 9.0. Con el fin de determinar cómo la cristalinidad se vio afectada por los diferentes tratamientos químicos y mecánicos durante el proceso de aislamiento y modificación de las CNF, se utilizó el parámetro denominado índice de cristalinidad (CrI, crystallinity index) reportado por Segal [62], que describe la cantidad relativa de material cristalino que posee la celulosa en base a la intensidad de las señales DRX. El CrI se calculó mediante la **Ecuación (8)** [50].

$$CrI = (I_{002} - I_{AM}) / I_{002} * 100 \quad (8)$$

Donde,  $I_{002}$  es la intensidad de la señal correspondiente al pico cristalino en el máximo a  $2\theta$  entre 22 y 23° del plano 002 y  $I_{AM}$  es la intensidad de la señal amorfa en el mínimo a  $2\theta$  entre 18 y 19°.

**4.3.7 Propiedades térmicas.** El análisis de estabilidad térmica de las muestras liofilizadas (10 mg) se realizó en un equipo STA 449 F5 *Jupiter instruments* (São Paulo, Brazil), utilizando nitrógeno como gas de arrastre a un flujo de 50 mL/min y una rampa de temperatura de 10 °C/min desde 40 °C hasta 500 °C [14].

#### **4.3.8 Propiedades hidrofóbicas:**

**4.3.8.1 Medición de ángulo de contacto (CA).** Las mediciones del ángulo de contacto (CA, contact angle) para películas de TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA se realizaron en un sistema de ángulo de contacto OCA 15EC (Data Physics, Filderstadt, Alemania) equipado con una jeringa dosificadora utilizando la técnica *sessile drop* (se usó 1 µL de agua desionizada para cada medición) [63].

Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento de Gómez [14] de la siguiente manera: un portaobjetos de vidrio para microscopio fue recubierto con una suspensión 1% p/p de cada muestra (las TOCN y TOCN-R en agua y las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA en tolueno) y fueron secados a temperatura ambiente durante 24 h. Todas las mediciones se realizaron por triplicado con una precisión de 0°-180° ± 0.1.

**4.3.8.2 Pruebas de solubilidad.** Se añadieron 0.01 g de las muestras mencionadas en la sección anterior a un vial de vidrio y se añadieron disolventes de diferente naturaleza hasta obtener concentraciones de 0.2% p/v. Las mezclas se colocaron en un baño de ultrasonido durante 2 h y posteriormente se agitaron a 1500 rpm en un vórtex durante 2 horas. Las mediciones de transmitancia de 285 a 750 nm, usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis (UV-2401PC), se usaron como criterio para corroborar la dispersión satisfactoria en cada solvente [64].

**4.3.8.3 Balance hidrófilo-lipófilo (HLB).** El balance hidrófilo-lipófilo (HLB) es un método semiempírico para clasificar surfactantes en una escala de 0 a 20 según su estructura química [65]. Mediante el método numérico reportado por Davies [66] se puede determinar el valor HLB de cualquier molécula tensoactiva siguiendo la **Ecuación (9)**.

$$HLB = (m \times H_h) - (n \times H_l) + 7 \quad (9)$$

Donde  $m$  y  $n$  representa el número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos de la molécula y  $H_h$  y  $H_l$  representa la contribución estándar de cada grupo hidrófilo y lipófilo, respectivamente. Los valores  $m$  y  $n$  implican el grado de oxidación (DO) y grado de sustitución (DS) de los productos amidados como se muestra en la **ecuación (10) y (11)** de la **sección 5.2.8**.

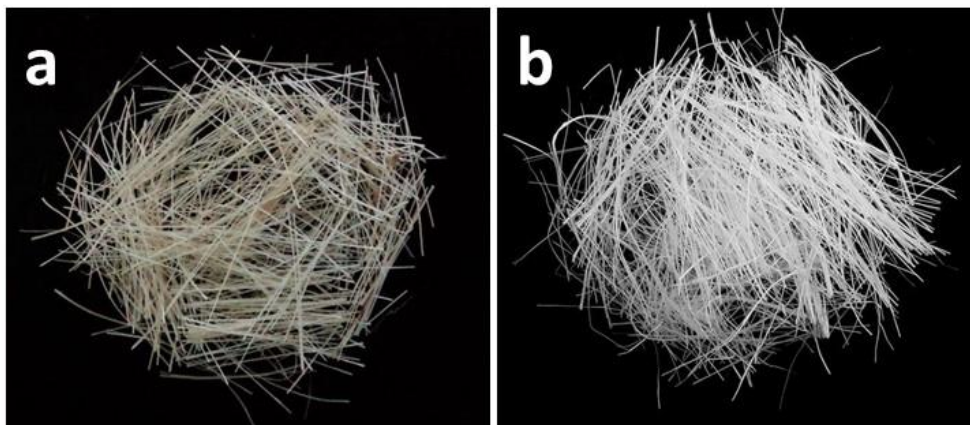
A partir del valor HLB, se puede predecir la capacidad del surfactante para estabilizar emulsiones W/O (agua/aceite) si varía entre 3.5 a 6.0 o para estabilizar emulsiones O/W (aceite/agua) si se encuentra en el rango de 8 a 18. Cuanto más largas sean las cadenas alquílicas hidrofóbicas acopladas a las TOCN y cuanto mayor sea el grado de sustitución después de la amidación, menor será el valor HLB [67].

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 OBTENCIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS TOCN

**5.1.1 Deslignificación de estopa de fique.** La estopa de fique cruda (**Figura 5a**) es una fibra dura con una textura rígida que, debido a su contenido de lignina, se caracteriza por tener una coloración amarillo claro. Además de su alto contenido de celulosa, también contiene algunos minerales como oxalato de calcio [14]. Después del tratamiento AHP, la estopa de fique se convirtió en un material blanco (**Figura 5b**) con menos rigidez.

**Figura 5.** Imágenes de la estopa de fique: (a) cruda y (b) deslignificada.



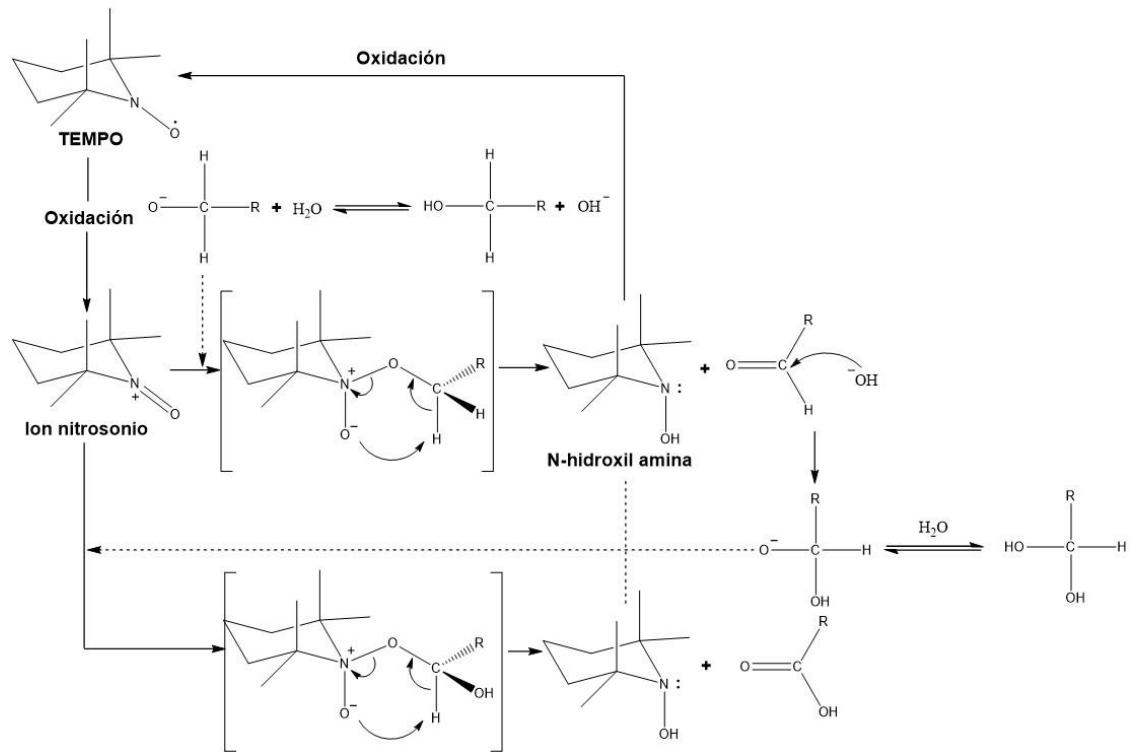
Los cambios físico-químicos durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino (AHP) comienzan cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  reacciona con la lignina a través del anión hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ), un nucleófilo fuerte que ataca particularmente a las especies cromóforas que son las más propensas a los ataques químicos. Se ha propuesto que la reacción de Dakin bajo condiciones alcalinas, es uno de los mecanismos más importantes durante la desintegración de la lignina. La oxidación de Dakin es una

reacción redox orgánica en la que un fenil aldehído o cetona orto- o para-hidroxilado reacciona con peróxido de hidrógeno en medio básico para formar un bencenodiol y un carboxilato. Por ejemplo, el grupo éter fenacil  $\alpha$ -arilo, que se encuentra en la lignina, reacciona con el ion  $\text{HOO}^-$  en medio alcalino mediante la oxidación de Dakin para formar una hidroquinona y un carboxilato [68].

Además, la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y otras especies de radicales (por ejemplo,  $\text{OH}^\cdot$ ), también puede degradar la lignina y la hemicelulosa formando productos de bajo peso molecular solubles en agua mediante desmetilación y rompimiento de los enlaces éter  $\beta$ -O-4, entre otros. Esto hace que el mecanismo de oxidación de la matriz polimérica amorfa de la estopa de fique cruda sea extremadamente complicado de predecir [34].

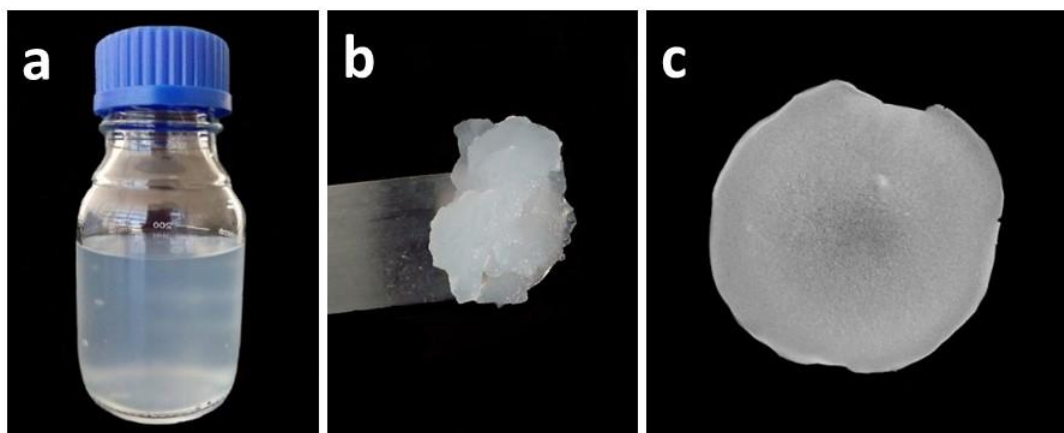
**5.1.2 Obtención de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN).** Para la producción de las TOCN, la oxidación mediada por TEMPO de la estopa deslignificada involucra reacciones de oxidación-reducción, en la que el  $\text{NaClO}$  inicia la reacción oxidando el  $\text{NaBr}$  a hipobromito de sodio ( $\text{NaOBr}$ ) y transforma al TEMPO en el ion nitrosonio, el cual oxida el hidroxilo primario de la celulosa a aldehído mientras este ion se reduce a hidroxilamina [69]. Finalmente, el grupo aldehído se oxida a ácido carboxílico mediante el mismo mecanismo ya que el ion nitrosonio se puede regenerar nuevamente a partir de la hidroxilamina completando el ciclo catalítico como se muestra en la **Figura 3** [42]. Se ha demostrado que dos equivalentes molares de  $\text{NaClO}$  oxidan un equivalente molar del  $-\text{OH}$  primario a  $-\text{COOH}$  [70]. El mecanismo de oxidación con TEMPO se muestra en la **Figura 6**.

**Figura 6.** Mecanismo de oxidación de las CMF con TEMPO.



El producto TOCN resultante es un gel transparente altamente hidrofílico e insoluble en disolventes orgánicos apróticos polares [64]. Después de la oxidación del alcohol primario, las nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO resultantes tienen unidades carboxílicas en forma de sal de sodio (-COONa) [36], [37]. Los grupos creados sobre las microfibras de celulosa tienen cargas aniónicas que generan repulsiones electrostáticas entre las microfibras facilitando la desfibrilación de las mismas [13].

**Figura 7.** Imágenes de las (a) y (b) TOCN en agua y (c) liofilizado de las TOCN.

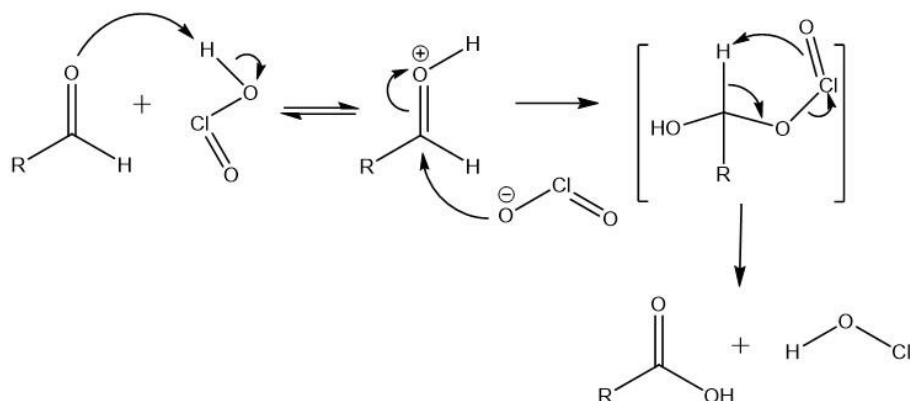


La **Figura 7** muestra la suspensión acuosa translúcida y estable de las TOCN y su liofilizado que pueden usarse como fuente primaria para producir materiales funcionales por medio de enfoques sintéticos como se describirá en las siguientes secciones.

**5.1.3 Post-oxidación de las TOCN.** Según lo reportado por Mishra [44] es común encontrar aldehídos remanentes en las TOCN por la formación de hemiacetales intra e intermoleculares con grupos hidroxilo de otras cadenas de celulosa, impidiendo la oxidación completa por impedimento estérico [36]. Esto hace que cierta cantidad de aldehídos queden presentes en el material final TOCN-R.

El mecanismo de post-oxidación de los aldehídos provenientes del alcohol primario de la celulosa se muestra en la **Figura 8**. Inicialmente, el  $\text{NaClO}_2$  en medio ácido forma el  $\text{HClO}_2$ , el cual protona el oxígeno del grupo carbonilo del aldehído condicionando a que el carbono electrodéficiente sea más susceptible al ataque nucleofílico por parte del anión dióxido de cloro para formar así el ácido carboxílico y ácido hipocloroso.

**Figura 8.** Mecanismo de la oxidación de los aldehídos de las TOCN.

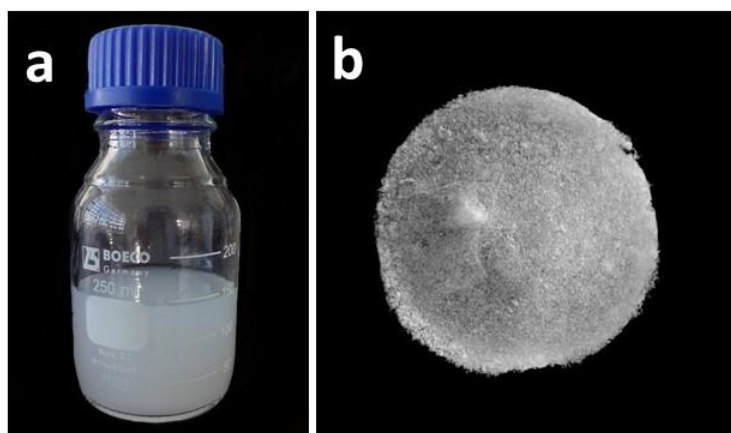


En este trabajo se empleó la post-oxidación de las TOCN con la única finalidad de aumentar el contenido de carboxilato de las nanofibras de fique ya que este tratamiento ha demostrado incrementar considerablemente la cantidad de grupos COOH en la celulosa [36], [15], [71] para de esta forma incrementar el grado de sustitución durante el proceso de amidación. No se discutirá el origen del aumento de carboxilato después de este tratamiento (si provienen de aldehídos remanentes de la oxidación con TEMPO o no, como se reporta en algunos trabajos) ya que no se tiene un fundamento claro en la literatura sobre los efectos secundarios que puede causar esta oxidación en la estructura de las TOCN y esto tampoco hace parte de los objetivos del proyecto. Por lo tanto, en este trabajo es clave resaltar que el aumento en el contenido de ácidos carboxílicos después de la reoxidación de la nanocelulosa no se considerará del todo como proveniente de la oxidación de aldehídos remanentes después de la reacción TEMPO, sino que probablemente este aumento se relacione con una combinación de factores relacionados con reacciones secundarias como escisión del anillo de glucosa formando estructuras carboxílicas, la posible oxidación de alcoholes primarios que no se oxidaron con TEMPO o la oxidación de aldehídos. El proceso de post-oxidación se tomó como un camino hacia el mejoramiento del grado de acoplamiento entre los grupos -COO<sup>-</sup> y

octadecilamina para obtener un material con mejores propiedades hidrofóbicas después de la reacción de amidación en 'un solo recipiente'.

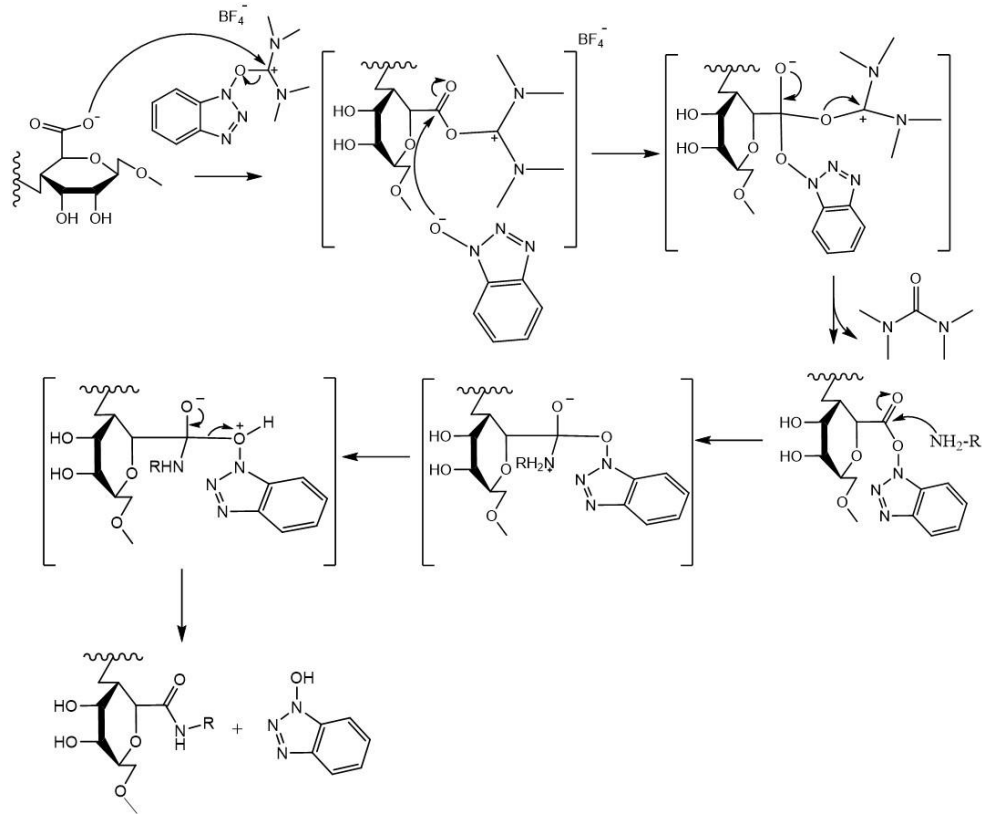
Después del proceso de post-oxidación de las TOCN, se obtuvo un material hidrófilo que también formó una suspensión homogénea y translúcida en agua, así como las TOCN. Las imágenes de la suspensión de TOCN-R y su liofilizado se muestran en la **Figura 9**.

**Figura 9.** Imágenes de las (a) TOCN-R en agua y (c) liofilizado de las TOCN-R.



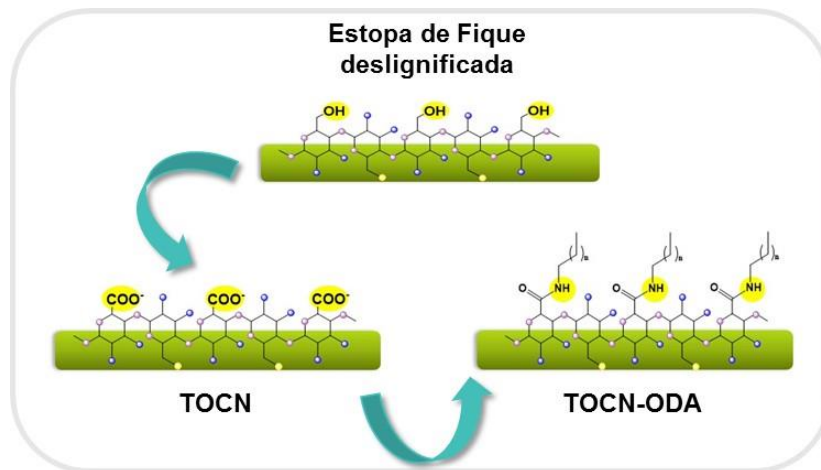
**5.1.4 Amidación de las TOCN y TOCN-R.** Para la modificación superficial de las TOCN y TOCN-R, se utilizó la reacción de amidación en "un solo recipiente" reportada previamente por Gómez [14]. En la amidación de las TOCN (**Figura 10**), el anión carboxilato reacciona con la sal de uronio electrónicamente deficiente generando la eliminación de una especie aniónica. Este anión a su vez actúa como nucleófilo atacando el carbono carbonílico electrodeficiente que resultó de la etapa previa para formar un "éster activo". Finalmente, la amina primaria reacciona con el éster formando el enlace amida por adición nucleofílica [14].

**Figura 10.** Mecanismo de amidación en 'un solo recipiente' para la modificación de la superficie de las TOCN.



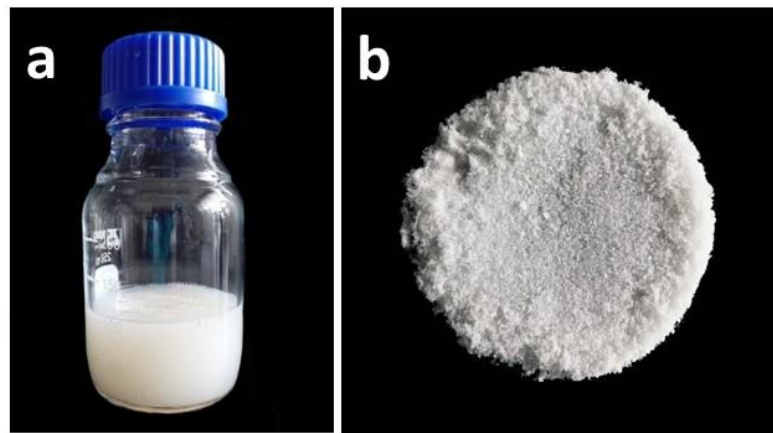
Fuente: Facile cellulose nanofibrils amidation using a “one pot” approach, 2017.

**Figura 11.** Modificación química superficial de las CNF.



En la **Figura 11** se muestra un esquema que resume la modificación química de las CNF extraídas de la estopa de fique. En esta imagen se observa que la cantidad de grupos carboxilato creados en las TOCN es clave para aumentar el grado de acoplamiento con el TBTU y la ODA con la finalidad de obtener un producto hidrofóbico amidado.

**Figura 12.** Imágenes del (a) producto TOCN amidado en tolueno y (b) liofilizado de las TOCN amidadas.



La **Figura 12a** muestra una imagen de las TOCN-ODA. Después de la amidación, la suspensión de TOCN se transformó en un producto amarillo claro, hidrófobo, soluble en tolueno y con una densidad más baja que el agua. Las mismas características físicas se observaron para el producto TOCN-R-ODA y por esta razón no se muestra imagen de la suspensión y su liofilizado.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS TOCN

**5.2.1 Grado de oxidación y sustitución.** Los valores DO,  $\sigma$  y DS se muestran en la **Tabla 2**. Los DO calculados para la estopa de fique cruda y deslignificada fueron 0.04 y 0.07, respectivamente, lo que indica la presencia de pequeñas cantidades de grupos carboxílicos en las muestras. Esta ligera oxidación puede corresponder a grupos carboxílicos de la hemicelulosa y/o lignina presentes en la estopa cruda y a la posible oxidación de la celulosa con peróxido de hidrógeno acompañada de un tratamiento mecánico intenso (radiación ultrasónica) en sus etapas de limpieza y deslignificación, como se ha informado en estudios previos [40].

El grado de oxidación de las nanofibras de celulosa obtenido por la oxidación con TEMPO y post-oxidación con  $\text{NaClO}_2$  fue de 0.29 y 0.39, que es equivalente a un  $\sigma$  de 1.57 y 2.20 mmol/g de celulosa, respectivamente. Esto significa que después de la oxidación mediada por TEMPO, se oxidaron 1.57 mmol de grupos hidroxilos C6 por gramo de celulosa a grupos carboxilato y después del tratamiento con  $\text{NaClO}_2$  se aumentó un 0.63 mmol de  $\text{COO}^-$  por gramo de celulosa oxidada con TEMPO. Hasta donde tenemos conocimiento, los valores de DO y el  $\sigma$  obtenidos en este trabajo para las TOCN post-oxidadas (0.39 y 2.2 mmol de  $\text{COOH/g}$  de celulosa) son los más altos reportados en la literatura hasta el momento [44], [72]. Cabe mencionar que aunque en la literatura, el aumento en el contenido de carboxilato después de la post-oxidación de las TOCN se asume como la cantidad de aldehídos remanentes que se obtuvieron de la oxidación incompleta durante la reacción con TEMPO, en nuestro caso no podemos descartar reacciones de oxidación secundarias, como se mencionó anteriormente, como las causantes del aumento del contenido de carboxilato junto con la presencia de aldehídos remanentes. En el trabajo de Isogai [15] también se determinó 0.6 mmol/g de celulosa de “aldehídos” después de la post-oxidación con  $\text{NaClO}_2$  para fibras de celulosa regenerada

tratada con TEMPO con un contenido de carboxilato inicial de 1.1 mmol COOH/g celulosa.

**Tabla 2.** Grado de oxidación (DO), grado de sustitución (DS) y contenido de carboxilato ( $\sigma$ ) por titulación conductimétrica de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.

Material	DO	DS	$\sigma$ (mmol COOH/g celulosa)	$\sigma$ (mol COOH/mol celulosa)	AGU C6-oxidadas/25 AGU
E. cruda	0.04	-	0.23	0.04	1
E. deslignificada	0.07	-	0.43	0.07	2
TOCN	0.29	-	1.57	0.25	6
TOCN-R	0.39	-	2.20	0.36	9
TOCN-ODA	0.07	0.22	0.43	0.07	2
TOCN-R-ODA	0.06	0.33	0.40	0.06	2

Adicionalmente, en la **Tabla 2** se puede observar la distribución de los grupos carboxilatos en los diferentes materiales. Esta relación se calculó a partir de los valores  $\sigma$  (mol COOH/mol celulosa) [73] y de allí se obtuvo que en un promedio de 25 unidades del monómero de anhidroglucosa (AGU), 6 de ellas se oxidaron a ácido urónico durante el tratamiento con TEMPO (TOCN) y 3 unidades más se oxidaron después de la post-oxidación en las TOCN-R.

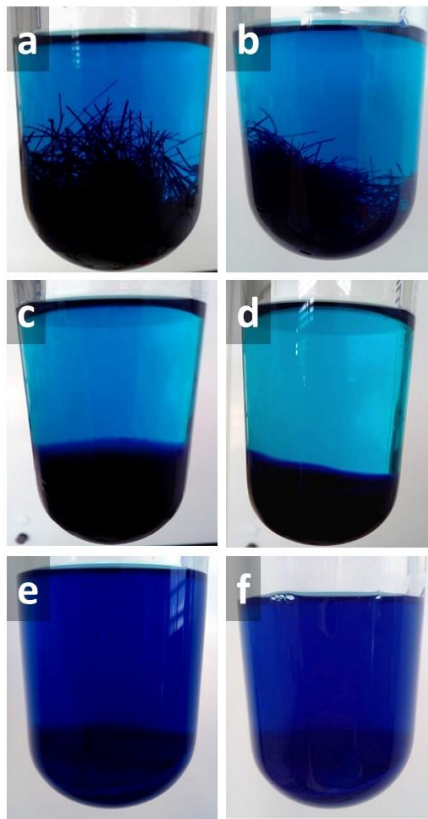
Después del acoplamiento de las TOCN y TOCN-R con TBTU y ODA, se obtuvo un grado de sustitución similar (por encima del 70%) al informado previamente por Gómez [14]. Sin embargo, esta vez se logró un contenido de carboxilo más alto para las TOCN y TOCN-R (1.57 mmol/g de celulosa y 2.20 mmol/g de celulosa, respectivamente) comparado con el reportado para celulosa microcristalina comercial (1.25 mmol/g de celulosa) aumentando el grado de sustitución a 0.22 y 0.33. Esto significa que el 73% y el 82% de los grupos COO<sup>-</sup> disponibles en las

TOCN y TOCN-R reaccionaron para formar una amida, es decir, aproximadamente 1.14 y 1.80 mmol de unidades de amida se acoplaron a un gramo de celulosa, respectivamente.

**5.2.2 Método de adsorción de azul de metileno.** El método de adsorción de azul de metileno (MB) se ha utilizado ampliamente para calcular el área superficial específica de varios materiales [74] y para determinar la cantidad de grupos carboxilo en pulpas oxidadas [75]. En esta ocasión, se utilizó la adsorción de azul de metileno como un método adicional para determinar cuantitativamente grupos carboxilo en muestras de celulosa. El principal mecanismo de adsorción entre el MB y la celulosa es la atracción electrostática entre la carga positiva del colorante y la carga negativa de los grupos carboxilato de las muestras de celulosa oxidada. Para que las moléculas de MB tuvieran mayor afinidad por las superficies de las CNF, el pH del medio se mantuvo por encima de 8 para garantizar que los grupos carboxilato estuvieran deprotonados, se favoreciera la densidad de carga superficial negativa y así aumentar las interacciones con el tinte. Además de este tipo de interacciones, el MB también puede interactuar con CNF a través de enlaces de hidrógeno [74].

Como se observa en la **Figura 13**, los materiales celulósicos más oxidados (TOCN y TOCN-R, **Figuras 13c y 13d**) adsorbieron mayor cantidad de azul de metileno que las fibras de estopa cruda, deslignificada y amidadas teniendo en cuenta que inicialmente todas las mezclas partieron de una concentración de 150 ppm de azul de metileno.

**Figura 13.** Adsorción de azul de metileno de la estopa de fique (a) cruda, (b) deslignificada, (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.



Para calcular la cantidad de azul de metileno no adsorbido por las 6 muestras de celulosa, se preparó una curva patrón de MB en un rango de concentración de 0 a 4.2 ppm como se muestra en la **Tabla 3**. Además, en esta tabla se incluyen los resultados de concentración y absorbancia correspondientes a las diluciones del sobrenadante (1 mL de sobrenadante (solución compuesta por el azul de metileno no adsorbido)/10 mL de solución) de cada una de las muestras de celulosa.

**Tabla 3.** Concentración y absorbancia de (a) la curva patrón de azul de metileno y (b) del sobrenadante diluido de las muestras de estopa de fique (a) crudas, (b) deslignificadas, (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.

Muestra	a) Curva patrón		Muestra	b) Solución de azul de metileno no adsorbido y diluido	
	Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a.)		Concentración (ppm)	Absorbancia (u.a.)
1	0	0	a	1.483	0.292
2	0.6	0.116	b	1.421	0.279
3	1.2	0.215	c	0.824	0.154
4	1.8	0.341	d	0.242	0.032
5	2.4	0.467	e	3.857	0.789
6	3.0	0.609	f	3.975	0.814
7	3.6	0.760	-	-	-
8	4.2	0.861	-	-	-

La curva patrón fue descrita por la ecuación;  $Abs = 0.2094(Conc) - 0.0187$  con una regresión lineal igual a  $r^2 = 0.9971$ . A partir de la concentración de las muestras del sobrenadante diluido, se calculó los mg de azul de metileno no adsorbido por las muestras de estopa de fique como se resume en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** MB no adsorbido y contenido de carboxilato ( $\sigma$ ) por el método de adsorción de azul de metileno de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.

	Muestra	MB no adsorbido (mg)	$\sigma$ (mmol COOH/g celulosa)
a	Estopa cruda	0.7415	0.0423
b	Estopa deslignificada	0.7105	0.0425
c	TOCN	0.4120	0.0444
d	TOCN-R	0.1210	0.0461
e	TOCN-ODA	1.9285	0.0349
f	TOCN-R-ODA	1.9875	0.0345

La **Tabla 4** muestra que los contenidos de carboxilato (calculados mediante la **Ecuación (7)**) son muy bajos en comparación con los obtenidos por titulación conductimétrica (véase **Tabla 2**). Sin embargo, los valores siguen siendo proporcionales a la cantidad de grupos aniónicos ( $\text{COO}^- \text{Na}^+$ ) que posee cada muestra.

Considerando que los materiales sintetizados son aerogeles de celulosa, que se caracterizan por tener una superficie altamente porosa con baja densidad y gran área superficial, sería inesperado que el proceso de adsorción de MB fuera ineficiente [46]. Sin embargo, los bajos valores de contenido de carboxilato obtenidos por este método pueden justificarse con el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir, que explica el mecanismo de adsorción entre el MB y la celulosa. Este modelo propone que cada sitio de adsorción presente en la superficie de las CNF, cuando interactúa con una molécula de MB conduce a una posible formación de monocapa. Este efecto disminuye el área superficial específica, evitando la penetración de otras moléculas de MB en las CNF dificultando la saturación de todos los sitios de adsorción disponibles [76].

Cabe agregar que se encontraron contenidos de carboxilato en el mismo rango para muestras deslignificadas y oxidadas de fibras de algodón, con valores entre 43 y 58 mmol/kg de celulosa utilizando el mismo método [61].

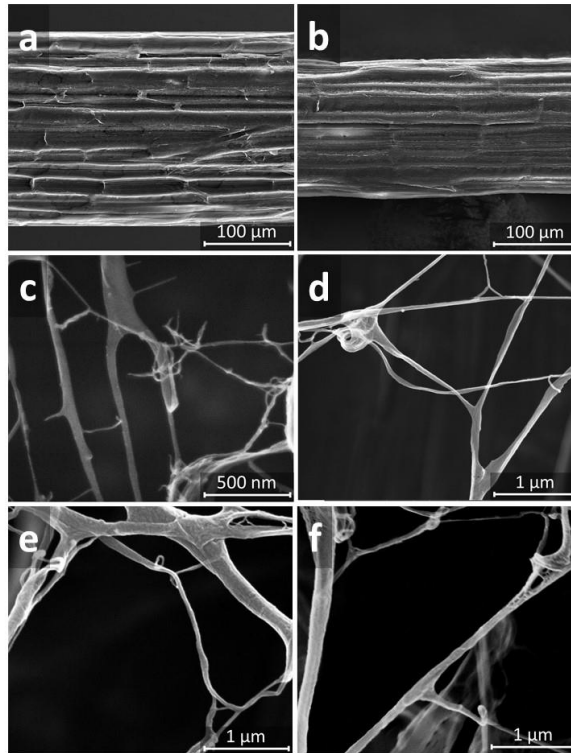
**5.2.3 Estabilidad coloidal.** El potencial  $\zeta$ , también denominado potencial electrocinético, es el potencial que existe en la interfaz partícula-dispersante, en donde su magnitud representa el grado de repulsión electrostática entre partículas adyacentes cargadas de forma similar en una dispersión. El potencial  $\zeta$  puede tomar valores positivos o negativos y es un indicador clave de la estabilidad de las dispersiones coloidales [77].

Para las suspensiones en donde las moléculas y partículas cargadas negativamente resisten la agregación y se estabilizan eléctricamente, el valor de potencial  $\zeta$  es alto ( $\zeta$  entre -41 y -80 mV). Cuando el potencial es medio, la repulsión electrostática es más débil y los valores de  $\zeta$  varían entre -21 y -40 mV. Por el contrario, si las fuerzas atractivas exceden las fuerzas repulsivas ( $\zeta$  entre 0 y -10 mV) se dice que la dispersión tiende a flocular y precipitar [77].

Los valores de potencial  $\zeta$  fueron  $-55.9 \pm 4.3$  mV para las TOCN y  $-63.5 \pm 4.5$  mV para las TOCN-R, confirmando el aumento en el grado de oxidación como consecuencia de la post-oxidación. Ambas muestras tienen una carga superficial lo suficientemente negativa para formar estados de dispersión estables en el tiempo. La introducción de los grupos aniónicos  $\text{COO}^-$  en la superficie de las CNF permitieron la repulsión entre las cargas electrostáticas ocasionando una disminución en la interacción de las nanofibrillas [14]. Por otro lado, los valores de potencial  $\zeta$  disminuyeron después de la reacción de amidación a  $-36.7 \pm 3.8$  mV y  $-31.0 \pm 4.0$  mV para las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, respectivamente. Estos resultados corroboran que una cierta cantidad de grupos carboxilo en la superficie de las TOCN y TOCN-R no formaron enlaces covalentes con ODA y da un indicio que el grado de sustitución en las TOCN-R-ODA fue mayor que en las TOCN-ODA, como se demostró por titulación conductimétrica.

**5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).** Las Figuras 14a y 14b muestran los cambios morfológicos después de la deslignificación de la estopa de fique cruda. Se puede observar que el diámetro de la estopa se redujo de 233  $\mu\text{m}$  a 155  $\mu\text{m}$ , debido a la eliminación y solubilización de compuestos amorfos (lignina y hemicelulosa) [6]. Este resultado tiene un impacto positivo en el próximo paso de oxidación superficial de microfibras de celulosa.

**Figura 14.** Imágenes SEM de estopa de fique: (a) cruda (b) deslignificada (c) TOCN, (d) TOCN-R, (e) TOCN-ODA y (f) TOCN-R-ODA.



La formación de redes de celulosa alargadas después de la reacción de oxidación para las TOCN y TOCN-R se muestra en las **Figuras 14c y 14d**, respectivamente. Los diámetros de las TOCN pasaron de 60 nm a 40 nm en las TOCN-R. El aumento en el contenido de carboxilato en las TOCN-R causó más repulsiones electrostáticas entre las nanofibras que contribuyeron al proceso de desfibrilación. Las **Figuras 14e y 14f** muestran imágenes SEM de las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, respectivamente. Estas imágenes revelan que después del acoplamiento con largas cadenas de octadecilamina en la superficie de las nanofibras de celulosa no se observaron cambios significativos en su morfología, manteniendo así la estructura de tipo nanofibra con un incremento de aproximadamente 10 nm de diámetro. Se

encontró un aumento similar en el diámetro de CNF en el trabajo de Missoum [78] después de acoplar las nanofibras con largas cadenas alifáticas de isocianato.

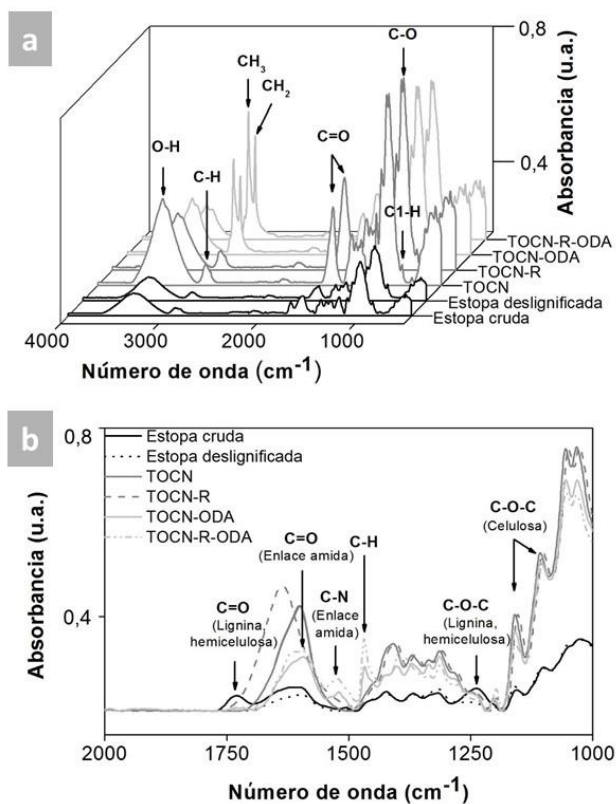
**5.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FT-IR-ATR).** Las variaciones en la estructura química de las muestras de celulosa después de su aislamiento y modificación, se identificaron mediante espectroscopía FT-IR-ATR. La **Figura 15a** compara los espectros IR de la estopa de fique cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA y la **Figura 15b**, muestra un zoom de los espectros entre  $2000-1000\text{ cm}^{-1}$ . En todos los espectros se observaron señales comunes de celulosa. Una banda ancha en la región de  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones de estiramiento O-H [79]. Las señales en  $2896$ ,  $1600$  y  $1426-1318\text{ cm}^{-1}$  representan la vibración simétrica y asimétrica de la unidad C-H, la vibración de estiramiento H-O-H del agua absorbida en los carbohidratos y la flexión C6-H2 del anillo de glucopiranososa, respectivamente. La banda más intensa corresponde a la unión del enlace glucosídico  $\beta-(1\rightarrow4)\text{ C-O-C}$  a la vibración de estiramiento entre  $1203$  y  $1108\text{ cm}^{-1}$  y a la vibración C-O del C2, C3 y C6 a  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, una pequeña señal en  $897\text{ cm}^{-1}$  se origina a partir de carbono anomérico C1-H [40].

En la **Figura 15b**, se puede observar que después del tratamiento AHP las señales en  $1729$  y  $1239\text{ cm}^{-1}$ , que están asignadas a los grupos carboxilo de los ácidos, ésteres y grupos acetilo de la hemicelulosa y la lignina [80] y la vibración de estiramiento del enlace C-O-C del grupo arilo en la lignina, respectivamente, desaparecieron parcialmente del espectro. Esto indica que una gran parte de la hemicelulosa y la lignina se eliminó con éxito de la estopa de fique cruda [81].

La oxidación superficial con TEMPO y la post-oxidación de las TOCN se confirmó mediante la vibración característica de estiramiento de los grupos C=O ( $1602\text{ cm}^{-1}$

y  $1636\text{ cm}^{-1}$ ) creados en las TOCN y TOCN-R, respectivamente (véase **Figura 15b**) [82]. No obstante, antes de la post-oxidación de las TOCN, se observa que la banda de estiramiento de los grupos carbonilo presenta un hombro en la región de los  $1636\text{ cm}^{-1}$ , y que luego del proceso de reoxidación con  $\text{NaClO}_2$ , esta señal aumentó su intensidad. Una posible explicación de este resultado es la presencia de grupos aldehídos en las TOCN que aparecen en la región de  $1602\text{ cm}^{-1}$  y que a su vez se solapan con la señal de los carbonilos de los grupos carboxilato en  $1636\text{ cm}^{-1}$ . A partir de estos resultados, se asumió la posible existencia de aldehídos que se oxidaron a ácidos carboxílicos después de la oxidación de Pinnick debido a la desaparición de la señal de mayor energía ( $1602\text{ cm}^{-1}$ ) en las TOCN-R.

**Figura 15.** Espectros FT-IR-ATR de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.



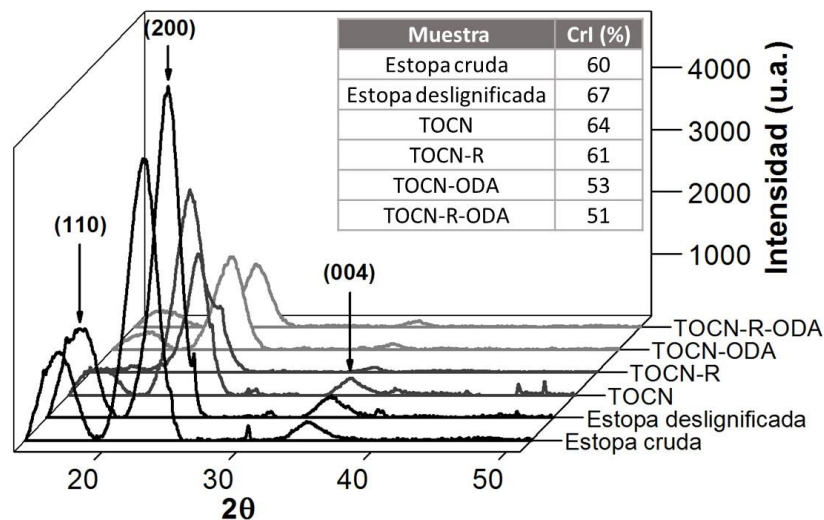
Por otro lado, como resultado de la amidación de las TOCN y TOCN-R, emergieron dos señales características del grupo amida: amida I y amida II en 1592 y 1520  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. La primera señal debida al estiramiento C=O de la amida y la segunda señal representa el estiramiento y la deformación del enlace C-N [83]. Para las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, la banda de amida I se solapó con la señal a 1636  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración de estiramiento C=O de los grupos carboxilato libres que no reaccionaron para formar enlaces amida. Además, la formación de los enlaces amida en los productos modificados se verificó mediante las señales intensas en 2849 y 2916  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a la vibración de estiramiento de los grupos -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas que se injertaron al material. También apareció una nueva señal en 1468  $\text{cm}^{-1}$  como se observa en la **Figura 15b**, debido a la deformación C-H de la cadena de octadecilamina [13].

**5.2.6 Difracción de rayos X (DRX).** El índice de cristalinidad (Crl) se usó como un parámetro para determinar cómo la cristalinidad se vio afectada por los diferentes tratamientos químicos y mecánicos durante el proceso de aislamiento y modificación de las CNF. El Crl muestra la cantidad relativa de material cristalino y amorfo que posee la estructura de celulosa según el método de Segal [62].

La **Figura 16** muestra los perfiles de difracción de rayos X de las muestras de celulosa. Los patrones de difracción coinciden con los planos cristalográficos representativos de la celulosa tipo I según lo informado por Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS file, No. 50-2241), grupo espacial P21 (No 4) [7], [84], [85]. La primera banda ancha en 15.32° corresponde a la superposición de las señales de los planes cristalográficos (010) I $\alpha$ , (1-10) I $\beta$  y (100) I $\alpha$ , (110) I $\beta$ . La señal más intensa en 22.5° representa los planes cristalográficos (110) I $\alpha$  y (200) I $\beta$  [86], [87] y, finalmente, el pico más débil en 34.4° se debe a múltiples reflexiones, incluyendo (11-4) I $\alpha$  y (004) I $\beta$  que corresponden a un cuarto de la repetición de la fibra cristalográfica o al espaciado del eje c [87], [88], [89]. Además, se

observaron señales pequeñas correspondientes al oxalato de calcio en  $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $38^\circ$  para la estopa de fique cruda, deslignificada, TOCN y TOCN-R [6].

**Figura 16.** Perfiles de difracción de rayos X y cristalinidad de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA.



Se observó un aumento significativo en la cristalinidad para la estopa de fique después de la deslignificación (de 60 a 67%). El aumento de la cristalinidad se debió indudablemente a la eliminación de materiales amorfos, tales como hemicelulosa y lignina [6]. En cuanto a la oxidación mediada por TEMPO, se ha demostrado que después de esta reacción, los grupos carboxilo se introducen principalmente en las regiones amorfas de la celulosa, ya que son más reactivas que las regiones cristalinas [13]. El perfil de difracción de los derivados de las TOCN no mostró ningún cambio, lo que indica que la estructura cristalina de la celulosa I no fue alterada por los tratamientos de modificación [90]. Sin embargo, se observó una disminución notable del CrI para las TOCN y TOCN-R a 64% y 61%, respectivamente, debido a la introducción de grupos carboxilato en la superficie de las CNF y al tratamiento mecánico [14]. El valor más bajo del CrI para las TOCN-R

pudo ser debido a su naturaleza más hidrofílica, pudiendo experimentar mayor hinchamiento en sus nanofibras y una disminución de su rigidez estructural en comparación con las TOCN.

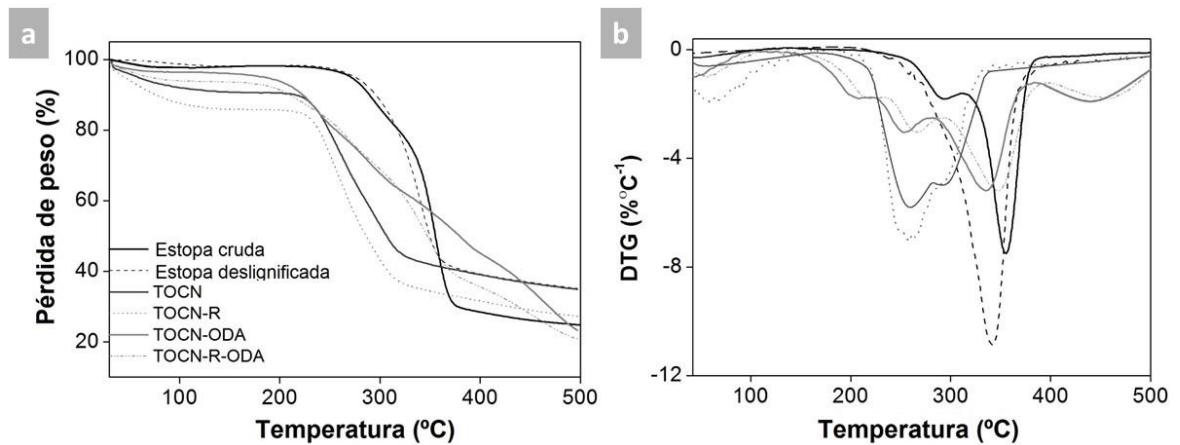
Después de la amidación, el índice de cristalinidad decreció a 53% y 51% para las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, respectivamente. Este efecto probablemente se debió al acoplamiento con largas cadenas alquílicas que desestabilizaron la estructura cristalina de la celulosa sin inducir cambios significativos en su estructura final [14].

**5.2.7 Propiedades térmicas.** El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para evaluar el proceso de degradación térmica de muestras de celulosa, como se muestra en la **Figura 17**. El proceso puede ocurrir por una vía de deshidratación para formar anhidrocelulosa o por la ruta de despolimerización de la celulosa para producir principalmente levoglucosan, que luego forma alquitrán por encima de los 400 °C aproximadamente [90].

Las curvas termogravimétricas (TG) y las correspondientes derivadas termogravimétricas (DTG) (**Figura 17a y 17b**) muestran tres y dos etapas de degradación para la estopa de fique cruda y deslignificada, respectivamente. La primera etapa de degradación para ambas muestras se observa en la región entre 40 y 150 °C con una pérdida de peso del 1.95% y 1.47% (para la estopa de fique cruda y deslignificada, respectivamente) atribuida a la deshidratación de la fibra [91]. La segunda temperatura de degradación a 294 °C en la estopa de fique cruda, con una pérdida de peso del 18,58%, representa la descomposición de la hemicelulosa en CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y HCOOH, entre otros [92]. La desaparición de esta pérdida de peso en la estopa de fique deslignificada demuestra la eliminación de la hemicelulosa como resultado del tratamiento AHP [93]. La temperatura de degradación de la celulosa entre 320 °C y 400 °C se observa con una pérdida de

peso de 49.93% y 37.98% y una temperatura máxima de 355 °C y 340 °C para la estopa cruda y deslignificada, respectivamente. La disminución en la temperatura de descomposición en la estopa deslignificada se debe al aumento en el área superficial de la fibra debido al proceso de deslignificación, lo que la hace más expuesta durante la pirolisis [6].

**Figura 17.** Comportamiento termogravimétrico de la estopa de fique: cruda, deslignificada, TOCN, TOCN-R, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA. Curvas (a) TG y (b) DTG.



La degradación de las TOCN y TOCN-R comienza entre 220 °C y 280 °C, donde la pérdida de peso correspondiente a 19.66% y 24.91% se atribuye a la descarboxilación de los grupos carboxilato de sodio y a la deshidratación de las cadenas de celulosa, seguida por la formación de compuestos de carbonilo y el comienzo del proceso de aromatización [90]. El siguiente paso es el colapso de la estructura glicosídica entre 280 °C y 350 °C con una pérdida de peso del 27.06% y 24.01%, lo que implica la destrucción de las regiones cristalinas y amorfas de las nanofibras de celulosa, formando monómeros de D-glucopiranos, aromatización y descomposición adicional de compuestos de carbonilo [94]. La presencia de los grupos carboxilato en los materiales TOCN y TOCN-R hace que la temperatura de

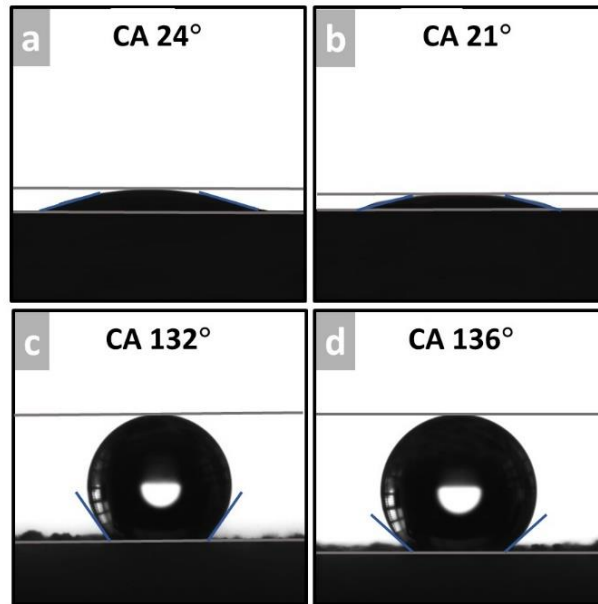
degradación de la celulosa sea más baja (296 °C y 288 °C, respectivamente) que la temperatura de degradación del material de partida (340 °C para la estopa deslignificada) [95].

Los resultados TG de las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA muestran una mayor estabilidad térmica que las TOCN y TOCN-R, lo que indica un aumento en la hidrofobicidad de las nanofibras después de su modificación química superficial [96]. Desde una temperatura de descomposición inicial de 296 °C y 288 °C para las TOCN y TOCN-R; las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA se degradaron a 335 °C y 348 °C, respectivamente. Este efecto puede explicarse por la capacidad de las largas cadenas de ODA para organizarse sobre la superficie de las fibras oxidadas con TEMPO formando una especie de caparazón que las protege durante el tratamiento térmico [78]. Se observó una mayor estabilidad térmica para las TOCN-R-ODA que para las TOCN-ODA que se puede explicar por el mayor grado de sustitución después del proceso de amidación como se demostró anteriormente.

**5.2.8 Propiedades hidrofóbicas.** Las medidas de ángulo de contacto (CA) se refieren al ángulo formado entre una superficie sólida y un líquido cuando interactúan. El valor CA depende de las fuerzas de cohesión de la gota de agua y de las fuerzas adhesivas entre el contorno de la superficie de contacto y el líquido [13]. Cuando las fuerzas adhesivas prevalecen sobre las fuerzas de cohesión, el valor CA varía entre 0° y 90° y la superficie se clasifica como hidrofílica. La alta naturaleza hidrófila de las TOCN y TOCN-R, debido a los grupos -OH y -COO<sup>-</sup> (con mayor contenido de -COO<sup>-</sup> en el TOCN-R), puede observarse en las **Figuras 18a y 18b** [14]. La alta energía superficial de ambas muestras se demostró por un bajo ángulo de contacto (24° y 21°, respectivamente). Gracias al aumento de la hidrofiliidad en la superficie de las TOCN después de su post-oxidación, esta reacción puede considerarse como un camino interesante hacia la síntesis de

nanomateriales de celulosa superhidrófilos (CA entre 0 y 20°) que recientemente han causado un gran impacto en la industria textil y en el área de envasado [14].

**Figura 18.** Ángulo de contacto para películas de a) TOCN, b) TOCN-R, c) TOCN-ODA y d) TOCN-R-ODA.

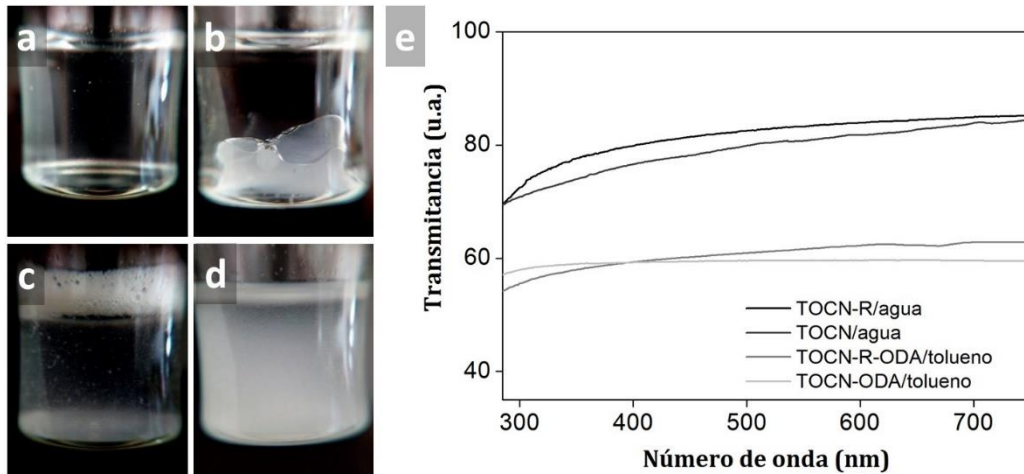


Por otro lado, una superficie se clasifica como hidrofóbica si el valor CA varía entre 90 y 180°. Como se muestra en las **Figuras 18c y 18d**, los valores del ángulo de contacto de las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA aumentaron a 132° y 136°, respectivamente. Este aumento en la hidrofobicidad se atribuye a las cadenas de octadecilamina no polares que se acoplaron a las TOCN y TOCN-R. Este aumento es más evidente en las TOCN-R-ODA debido a la mayor eficiencia del acoplamiento (82%) como se demostró por titulación conductimétrica. Sin embargo, estos resultados podrían verse afectados por la porosidad superficial característica de las muestras amidadas que contribuye a un ligero aumento en los valores CA.

Adicionalmente, el carácter hidrofóbico de las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA se verificó mediante ensayos de dispersión en disolventes orgánicos no polares tales como tolueno. La **Figura 19a** muestra que cuando se usó agua como disolvente, las TOCN formaron una suspensión translúcida y estable durante más de 6 meses aproximadamente. Sin embargo, se observó un fenómeno de precipitación cuando este material se dispersó en tolueno (**Figura 19b**) (se observaron los mismos resultados para la suspensión TOCN-R).

Como ya se explicó, la estabilidad de las nanofibras oxidadas con TEMPO en agua se debe a las repulsiones electrostáticas entre los grupos  $\text{COO}^-$  y efectos osmóticos o una combinación de ambos [64]. Después de la modificación química, las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA no se dispersaron en agua y migraron a la superficie (densidad más baja) (**Figura 19c**). Por el contrario, estas fibras formaron una dispersión estable, homogénea y turbia en una solución de tolueno (**Figura 19d**) que se demostró por la baja transmitancia como resultado de la dispersión de la luz de los materiales amidados. Este mismo resultado fue obtenido por Lasseguette [83] cuando amidó las TOCN con diferentes aminas usando carbodiimida e hidroxisuccimida como catalizador y agente de amidación, respectivamente.

**Figura 19.** Imágenes del (a) TOCN/agua (b) TOCN/tolueno (c) TOCN-ODA/agua (d) TOCN-ODA/tolueno y e) Espectros de transmitancia de luz del TOCN-(R) en agua y TOCN-(R)-ODA en dispersiones de tolueno.



Las medidas de transmitancia se han realizado por diferentes autores con el objetivo de demostrar la dispersión de los materiales sintetizados en diferentes solventes cuando se modifican sus características físico-químicas [64], [97].

La **Figura 19e** muestra los espectros de transmitancia de luz de las muestras que formaron dispersiones estables en agua y en tolueno. Las dispersiones de TOCN y TOCN-R presentan altas transmitancias (más del 70%) que dependieron de la longitud de onda y de los diámetros de las nanofibras [98]. Como la dispersión de la luz es proporcional al área de la sección transversal del nanomaterial, para las suspensiones de nanofibras con mayor diámetro (TOCN-ODA y TOCN-R-ODA) la transmitancia disminuyó alrededor del 55% como consecuencia de la disminución en la intensidad de la luz de salida debido a su dispersión [99].

Adicionalmente, se realizaron pruebas de solubilidad para las nanofibras amidadas en hexano y heptano. En este caso, no se formaron dispersiones estables y las TOCN modificadas precipitaron rápidamente, por tal motivo no se muestra espectros de transmitancia para dichos ensayos. Estos resultados indican que los grupos hidrofílicos, principalmente los grupos -OH y -COONa que no reaccionaron de las TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, influyeron sobre la dispersión en solventes más apolares como lo son el hexano y el heptano [14].

Teniendo en cuenta que las nanofibras de celulosa amidadas son estructuralmente similares a un tensoactivo debido a su "cuerpo" hidrófilo conformado principalmente por los grupos -OH de las unidades de anhidroglucosa y "brazos" hidrofóbicos correspondientes a cadenas alifáticas de octadecilamina, su afinidad por las fases hidrófilas y lipófilas en emulsiones puede ser calculada mediante los valores del equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB). Estos valores pueden variar en una escala de 0 a 20, donde un HLB de cero corresponde a moléculas totalmente hidrofóbicas y un HLB de 20 corresponde a moléculas totalmente hidrófilas. El HLB se calculó teóricamente en base a valores estándar para los grupos químicos que componen la molécula utilizando la fórmula de Davies modificada [66], [67] dada de la siguiente manera:

$$HLB = 7 + 0.5(3 - DO_{TOCN(R)}) + 1.3(2) + 2.1(DO_{TOCN(R)}) - 0.475(5) \quad (10)$$

$$HLB = 7 + 0.5(3 - DS_{TOCN(R)-ODA}) + 1.3(2) + 9.6(DS_{TOCN(R)-ODA}) - 0.475(5 + 18DS_{TOCN(R)-ODA}) \quad (11)$$

Las **Ecuaciones (10) y (11)** se basan en la unidad monomérica de las TOCN y TOCN-R antes y después de su funcionalización, respectivamente. Los valores que contribuyen en la hidrofiliidad de los derivados TOCN corresponden a los grupos funcionales polares -OH (0.5), -O- (1.3), -COOH (2.1) y -CONH- (9.6) mientras que la hidrofobicidad de las moléculas está gobernada por el número de grupos apolares tales como -CH, -CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> (-0.475) que la componen. Los valores HBL de 9.19 y 9.35 se obtuvieron para TOCN y TOCN-R, respectivamente, clasificándolos como agentes tensioactivos O/W que muestran una mayor afinidad por las fases polares. Las nanofibras amidadas, TOCN-ODA y TOCN-R-ODA, mostraron valores HBL de 8.8 y 8.9, respectivamente, clasificándolos como emulsionantes O/W y agente de humectación/dispersión.

## 6. CONCLUSIONES

Se removió hemicelulosa y lignina de la estopa de fique cruda mediante deslignificación usando peróxido de hidrógeno en medio alcalino. Se disminuyó el diámetro de la estopa de fique cruda después de este procedimiento como consecuencia de la remoción de los materiales no celulósicos presentes en ella.

Se obtuvieron nanofibras de celulosa mediante la oxidación mediada por TEMPO con una morfología alargada y altamente enredada, con diámetros de tamaño nanométrico y longitudes que alcanzaron varios micrómetros. En suspensión acuosa, las nanofibras formaron un producto estable en el tiempo debido a su alto contenido de carboxilato.

Se implementó una metodología sencilla, rápida y eficiente para aumentar en gran medida el contenido de carboxilato de las nanofibras oxidadas con TEMPO usando  $\text{NaClO}_2$  en medio ácido. Este efecto favoreció el acoplamiento de los grupos aniónicos con cadenas alquílicas hidrofóbicas mediante una reacción de amidación.

Se aumentó la hidrofobicidad de las nanofibras oxidadas con TEMPO por medio de su amidación superficial con octadecilamina y sal de uronio TBTU como agente amidante. Los materiales funcionalizados presentaron propiedades térmicas mejoradas en comparación con las nanofibras de partida (TOCN y TOCN-R) y mostraron estabilidad en dispersiones de tolueno.

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar mediciones de estabilidad de las suspensiones de nanocelulosa funcionalizada (TOCN-ODA y TOCN-R-ODA) para calcular los valores HLB experimentales y compararlos con los valores teóricos obtenidos en este trabajo. También se sugiere evaluar la capacidad de los productos amidados como emulsionantes O/W y agentes de humectación/dispersión en diferentes emulsiones.

Se recomienda ampliar la metodología de la síntesis de los materiales hidrofóbicos utilizando aminas primarias de diferentes longitudes de cadena alifática y otros agentes de acoplamiento análogos al TBTU, con el fin de estudiar el efecto que estos causan en el grado de sustitución e hidrofobicidad de los productos amidados.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] García, A. et al. Industrial and crop wastes : A new source for nanocellulose biorefinery. *Ind. Crop. Prod.*, 2016, 93(1), 26–38.
- [2] Kallel, F. et al. Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Ind. Crops. Prod.*, 2016, 87(1), 287–296.
- [3] Faruk, O.; Bledzki, A.; Fink, H. & Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(11), 1552–1596.
- [4] Keijsers, E.; Yilmaz, G. y Van, J. The cellulose resource matrix. *Carbohydr. Polym.*, 2013, 93(1), 9–21.
- [5] Peinado, J. et al. Guía ambiental del subsector fiquero. 2 Ed. Bogotá DC, 2006, 21-27.
- [6] Ovalle-Serrano, S.; Blanco-Tirado, C. y Combariza, M. Exploring the composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 2018a, 25(1), 151–165.
- [7] Morán, J.; Alvarez, V.; Cyras, V. y Vázquez, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 2008, 15(1), 149–159.
- [8] Habibi, Y.; Lucia, L. y Rojas, O. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem. Rev.*, 2010, 110(6), 3479–3500.
- [9] Mittal, A. et al. Alkaline Peroxide Delignification of Corn Stover. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 5(7), 6310–6321.
- [10] Saito, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2006a, 7(6), 1687–1691.
- [11] Bledzki, A.; Mamun, A.; Lucka, M. & Gutowski, V. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *Express Polymer*

*Letters*, 2008, 2(6), 413–422.

- [12] Xu, Y. et al. Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites. *Express. Polym. Lett.*, 2009, 3(10), 657–664.
- [13] Benkaddour, A.; Journoux, C.; Jradi, K.; Robert, S. y Daneault, C. Study of the hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose gel through two routes: Amidation and esterification process. *J. Mater. Sci.*, 2014, 49(7), 2832–2843.
- [14] Gómez, F.; Combariza, M.; Blanco-Tirado, C. Facile cellulose nanofibrils amidation using a “one-pot” approach. *Cellulose*, 2017, 24(2), 717–730.
- [15] Isogai, T. Saito, T. y Isogai, A. TEMPO electromediated oxidation of some polysaccharides including regenerated cellulose fiber. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6), 1593–1599.
- [16] Morales, M.; Peláez, N. El estudio de la cadena productiva del fique. *Innovar, revista de ciencias administrativas y sociales*, 2002, 121–134.
- [17] Hermida, D. Caracterización de la Cadena Productiva Agroindustrial del Fique del Departamento de Santander, 2008, 21–24.
- [18] Nelson, D.; Cox, M. Lehninger: Principios de Bioquímica. 5ta. Ed. Wisconsin: Ediciones Omega, 2009, 1157-1159.
- [19] Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A. y Bras, J. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2012, 90(2), 735–764.
- [20] Pandey, J.; Takagi, H.; Nakagaito, A. y Kim, H. Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application. Volume C: Polymer Nanocomposites of Cellulose Nanoparticles. Springer, Berlin, Heidelberg, 2015, 13-59.
- [21] Taheri, H.; Samyn, P. Effect of homogenization (microfluidization) process parameters in mechanical production of micro-and microfibrillated cellulose on its rheological and morphological properties. *Cellulose*, 2016, 23(2), 1221–

1238.

- [22] Osong, S.; Norgren, S. y Engstrand, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose , and applications relating to papermaking : a review. *Cellulose*, 2016, 23(1), 93–123.
- [23] Kurihara, T. y Isogai, A. Properties of poly (acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose*, 2014, 21(1), 291–299.
- [24] Abe, K. y Yano, H. Formation of hydrogels from cellulose nanofibers. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 85(4), 733–737.
- [25] Bhatnagar, A. & Sain, M. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2005, 24(12), 1259–1268.
- [26] Jeffries, T. Biodegradation of lignin and hemicelluloses. *Biochem. Microb. Degrad. Springer, Dordrecht*, 1994, 233–277.
- [27] Pérez, J.; Muñoz, J.; De La Rubia, T. y Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. *Int. Microbiol.*, 2012, 5(2), 53–63.
- [28] Abraham, E. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres : A novel approach. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 86(4), 1468–1475.
- [29] Ludueña, L.; Fasce, D.; Alvarez, A. y Stafani, P. Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica. *BioResources*, 2011, 6(2), 1440–1453.
- [30] Chen, P.; Yu, H.; Liu, Y.; Zhang, M. y Chen, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 2014, 18(2), 433–442.
- [31] Fahma, F.; Iwamoto, S.; Hori, N.; Iwata, T. & Takemura, A. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology and properties of cellulose nanowhiskers from coconut husk. *Cellulose*, 2011, 18(2), 443–450.

- [32] Lange, H.; Decina, S. y Crestini, C. Oxidative upgrade of lignin - Recent routes reviewed. *Eur. Polym. J.*, 2013, 49(6), 1151–1173.
- [33] Xiang, Q. y Lee, Y. Oxidative Cracking of Precipitated Hardwood Lignin by Hydrogen Peroxide. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2000, 84(86), 153–162.
- [34] Sun, R.; Fang, J. y Tomkinson, J. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Ind. Crops. Prod.*, 2010, 12(2), 71–83.
- [35] Kaur, I.; Kaith, B. y Kalia, S. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, Green Chemistry and Technology. 1. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011, 43-50.
- [36] Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules*, 2004, 5(5), 1983–1989.
- [37] Gert, E.; Torgashov, V.; Zubets, O. y Kaputskii, F. Preparation and properties of enterosorbents based on carboxylated microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 2005, 12(5), 517–526.
- [38] Rodionova, G.; Eriksen, O. y Gregersen, O. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber films: Effect of surface morphology on water resistance. *Cellulose*, 2012, 19(4), 1115–1123.
- [39] Dai, L. et al. Properties of hydroxypropyl guar/TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils composite films. *Cellulose*, 2017, 22(5), 3117–3126.
- [40] Chen, W.; Yu, H.; Liu, Y. Chen, P.; Zhang, M. y Hai, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4), 1804–1811.
- [41] Besemer, A. The bromide catalized hypochlorite oxidation of starch and inulin (doctoral thesis). Delft University of Technology: Delft, Netherlands, 1993, 29–44.
- [42] Bragd, P.; Besemer, A. y Van Bekkum, H. Bromide-free TEMPO-mediated

- oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside. *Carbohydrate Research*, 2011, 328(3), 355–363.
- [43] Lindgren, B.; Nilsson, T. Pinnick Oxidation. *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27(3), 888–890.
- [44] Mishra, S.; Manent, A.; Chabot, B. y Daneault, C. The use of sodium chlorite in post-oxidation of TEMPO-oxidized pulp: Effect on pulp characteristics and nanocellulose yield. *J. Wood Chem. Technol.*, 2012, 32(2), 137–148.
- [45] Inamochi, T.; Funahashi, R. y Nakamura, Y. Effect of coexisting salt on TEMPO-mediated oxidation of wood cellulose for preparation of nanocellulose. *Cellulose*, 2017, 24(9), 4097–4101.
- [46] Salas, C. et al. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 2006b, 19(5), 383–396.
- [47] Anwar, Z.; Gulfraz, M. y Irshad M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, 7(2), 163–173.
- [48] Liao, W et al. Studying the effects of reaction conditions on components of dairy manure and cellulose accumulation using dilute acid treatment. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98(10), 1992–1999.
- [49] Oushabi, A. et al. The effect of alkali treatment on mechanical, morphological and thermal properties of date palm fibers (DPFs): Study of the interface of DPF–Polyurethane composite. *South African J. Chem. Eng.*, 2017, 23, 116–123.
- [50] Villamizar, C. Obtención por hidrólisis ácida y caracterización de nanofibras de celulosa a partir del bagazo y la estopa de fique (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, 2015, 19-34.
- [51] Cataño, E. Obtección y Caracterización de Nanofibras de Celulosa a partir de desechos Agroindustriales. Medellín: Universidad de Medellín. Facultad de

ciencias básicas, 2009, 13–16.

- [52] Díaz, A. Método para la degradación de fenoles de aguas residuales industriales utilizando fibras de fique nanoestructuradas. Santander: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias, 2016, 24–40.
- [53] Quintero, V. Síntesis in-situ y caracterización de bionanocompositos de óxido de zinc sobre fibras de fique y su aplicación en la degradación de contaminantes en aguas (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, 2014, 29-34.
- [54] Cote, L. Síntesis de un biocomposito de microfibrillas de celulosa, provenientes de bagazo/estopa de fique, y nanopartículas de óxido de zinc y estudio de sus propiedades antibacteriales. Santander: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ciencias, 2016, 25-30.
- [55] Contreras, M.; Hormaza, W. & Marañón, A. Fractografía de la fibra natural extraída del fique y de un material compuesto reforzado con tejido de fibra de fique y matriz resina poliéster. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009, 1(1), 57–67.
- [56] Muñoz, M.; Hidalgo, M.; Mina, J. Fique fiber an alternative for reinforced plastics. Influence of surface modification. *Biotechnol. en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, 2014, 12(2), 60–70.
- [57] Shimizu, M.; Saito, T.; Fukuzumi, H. y Isogai, A. Hydrophobic, ductile, and transparent nanocellulose films with quaternary alkylammonium carboxylates on nanofibril surfaces. *Biomacromolecules*, 2014, 15(11), 4320–4325.
- [58] Li, W.; Zhao, X. y Liu, S. Preparation of entangled nanocellulose fibers from APMP and its magnetic functional property as matrix. *Carbohydr. Polym.*, 2013, 94(1), 278–285.
- [59] Kolthoff, I. Conductometric Titrations. *Anal. Chem.*, 1930, 2(3), 225–230.
- [60] Smith, K.; Edionwe, E. y Michel, B. Conductimetric titrations: A predict-observe-

- explain activity for general chemistry. *J. Chem. Educ.*, 2010, 87(11), 1217–1221.
- [61] Frascu, L.; Stana, K.; Ribitsch, V.; Smole, M. y Kreze, T. Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. *Materials Research Innovations*, 8(3), 2002, 145–146.
- [62] Segal, L.; Creely, J.; Martin, A. y Conrad, C. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.*, 1959, 29(10), 786–794.
- [63] Lif, A. et al. Fischer-Tropsch diesel emulsions stabilised by microfibrillated cellulose and nonionic surfactants. *J. Colloid. Interface Sci.*, 2010, 352(2), 585–592.
- [64] Okita, Y.; Fujisawa, S.; Saito, T. y Isogai, A. TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils dispersed in organic solvents. *Biomacromolecules*, 2011, 12(2), 518–522.
- [65] Zheng, Y. Sugar Fatty Acid Esters. *Polar lipids*, 2015, 215–243.
- [66] Davies, J. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent. *In: Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity*, 1957, 426–438.
- [67] Feng, X. et al. Effect of hydroxyl content and molecular weight of biodegradable ethylcellulose on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(10), 6347–6354.
- [68] Heitner, C.; Dimmel, D. y Schmidt, J. Lignin and Lignans. *Advances in Chemistry*. 1st Ed. Boca Ratón: CRC Press, 2016, 440-450.
- [69] Isogai, A.; Saito, T. & Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 2011, 3(1), 71–85.
- [70] Yang, H. Investigation and characterization of oxidized cellulose and cellulose nanofiber films (master thesis). McGill University, Montreal, Quebec, Canada,

2011, 1-20.

- [71] Ruan, C.; Strømme, M.; Mihranyan, A.; Lindh, J. Favored surface-limited oxidation of cellulose with Oxone® in water. *RSC Adv.*, 2017, 7, 40600–40607.
- [72] Isogai, A. Wood nanocelluloses: fundamentals and applications as new bio-based nanomaterials. *Journal of Wood Science*, 2013, 59(6), 449–459.
- [73] Saito, T. et al. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*, 2006b, 65(4), 435–440.
- [74] Kaewpravit, C.; Hequet, E.; Abidi, N. y Gourlot, J. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *J. Cotton Sci.*, 1998, 173(2), 164–173.
- [75] Dutra, E. et al. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of lignocellulosic biomass: status and perspectives. *Biomass Convers Biorefinery*, 2018, 8(1), 225–234.
- [76] Melo, B. et al. Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel. *Carbohydr. Polym.*, 2018, 181, 358–367.
- [77] Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not?. *Journal of Controlled Release*, 2016, 235(1), 337–351.
- [78] Missoum, K.; Bras, J. y Belgacem, M. Organization of aliphatic chains grafted on nanofibrillated cellulose and influence on final properties. *Cellulose*, 2012, 19(6), 1957–1973.
- [79] Iskalieva, A. et al. Cavitation assisted delignification of wheat straw: a review. *Ultrason. Sonochem.*, 2012, 19(5), 984–993.
- [80] Wang, B.; Wang, X. y Feng, H. Deconstructing recalcitrant Miscanthus with alkaline peroxide and electrolyzed water. *Bioresour. Technol.*, 2010, 101(2), 752–760.

- [81] Moriana, R.; Vilaplana, F. y Ek, M. Forest residues as renewable resources for bio-based polymeric materials and bioenergy: chemical composition, structure and thermal properties. *Cellulose*, 2015, 22(5), 3409–3423.
- [82] Tang, Z. et al. TEMPO-Oxidized cellulose with high degree of oxidation. *Polymers*, 2017, 9(9), 3–4.
- [83] Lasseguette, E. Grafting onto microfibrils of native cellulose. *Cellulose*, 2008, 15(4), 571–580.
- [84] Mandal, A.; Chakrabarty, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 86(3), 1291–1299.
- [85] Sèbe, G. et al. Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2), 570–8.
- [86] Okita, Y. Saito, T. y Isogai, A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6), 1696–1700.
- [87] French, A.. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 2014, 21(11), 885–896.
- [88] Wada, M.; Kondo, T. & Okano, T. Thermally Induced Crystal Transformation from Cellulose I[alpha] to I[beta]. *Polym. J.*, 2003, 35(2), 155–159.
- [89] Davidson, T.; Newman, R. y Ryan, M. Variations in the fibre repeat between samples of cellulose I from different sources. *Carbohydr. Res.*, 2004, 339(18), 2889–2893.
- [90] Johnson, R.; Zink, A.; Glasser, W. Preparation and characterization of hydrophobic derivatives of TEMPO-oxidized nanocelluloses. *Cellulose*, 2011, 18(6), 1599–1609.
- [91] Su, Y. et al. Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen

- peroxide: Characterization of its major components. *Food Bioprod. Process*, 2015, 94, 322–330.
- [92] Maschio, G.; Koufopoulos, C. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology*, 1992, 42(3), 219–231.
- [93] Yang, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, 86(12), 1781–1788.
- [94] Fukuzumi, H.; Saito, T.; Okita, Y. y Isogai, A. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9), 1502–1508.
- [95] Ovalle-Serrano, S.; Gómez, F.; Blanco-Tirado, C. y Combariza, M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Figue decortication by-products. *Carbohydr. Polym.*, 2018b, 189, 169–177.
- [96] Cunha, A.; Freire, C.; Silvestre, A. Highly hydrophobic biopolymers prepared by the surface pentafluorobenzoylation of cellulose substrates. *Biomacromolecules*, 2007, 8(4), 1347–1352.
- [97] Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y. y Isogai, A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8), 2485–2491.
- [98] Fukuzumi, H. Studies on structures and properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films (doctoral thesis). The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 2012, 15-18.
- [99] Besbes, I.; Alila, S. y Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 84(3), 975–983.