

A. Arbelaiz, G. Mondragon, I. Larraza, C. Peña-Rodriguez, A. Eceiza

Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Grupo de investigación "Materiales + Tecnologías", Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Plaza Europa 1, 20018 Donostia, España.

## Caracterización de muestras celulósicas obtenidas de fibras de sisal

### RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 5 de Mayo 2017

En la versión revisada 5 de Mayo 2017

Aceptado 31 de Mayo 2017

Accesible online 21 de Junio 2017

En este trabajo se evaluaron las condiciones de las principales reacciones de una sucesión de tratamientos químicos específicos utilizados para el aislamiento de nanocelulosa a partir de las fibras de sisal. El estudio realizado clarificó el efecto de las diferentes condiciones de reacción (tiempo o concentración) en la estructura y composición de las fibras, así como en las características de las muestras celulósicas obtenidas. Para lograr este objetivo, después de cada tratamiento químico se utilizaron diferentes técnicas de caracterización físico-química, térmica y morfológica y se seleccionaron las condiciones de reacción más adecuadas.

Palabras clave:

Fibra de sisal

Tratamientos químicos

Celulosa

## Characterization of cellulosic samples obtained from sisal fibers

### ABSTRACT

Keywords:

Sisal fibre

Chemical treatments

Cellulose

In this work the reaction conditions of different chemical treatments used for the isolation of nanocellulose were evaluated. This study clarified the effect of different reaction conditions (time or concentration) on the structure and composition of the cellulosic fibers. To achieve this objective, different chemical, thermal and morphological characterization techniques were used after each chemical treatment and the most suitable reaction conditions were selected.

## 1 Introducción

La mayoría de los polímeros que se usan actualmente se basan en el petróleo por lo que hay una tendencia de la utilización de polímeros naturales en alza para remplazar los polímeros sintéticos. Las materias primas obtenidas de fuentes renovables como las fibras lignocelulósicas han despertado interés ya que a partir de ellas se podrían desarrollar materiales más sostenibles [1,2]. En la bibliografía se detallan gran cantidad de trabajos donde refuerzos celulósicos se incorporan a matrices poliméricas para preparar composites. En concreto, en nuestro grupo de investigación se han utilizado diferentes fibras lignocelulosicas para reforzar diferentes matrices poliméricas [3-8]. La utilización de las fibras celulósicas como refuerzo en materiales compuestos presenta muchas ventajas como que son abundantes en todo el mundo y son biodegradables. Además tienen propiedades específicas aceptables, debido a su baja densidad.

Por otra parte, las fibras nanocelulósicas se pueden aislar a partir de materiales lignocelulósicos mediante el método "top-down". En un trabajo previo se observó que a partir de fibras lignocelulósicas como el sisal se pueden aislar nanofibras de celulosa y nanocristales utilizando sucesivos tratamientos químicos [11]. Las nanocelulosas obtenidas se pueden usar para reforzar matrices poliméricas. Generalmente los nanocomposites son materiales bifásicos donde al menos uno de los fases presenta una dimensión entre 1-100 nm. Debido al efecto del tamaño nanométrico los nanocomposites pueden presentar propiedades excepcionales [9,10].

En un trabajo anterior [11], se detalla la obtención de muestras celulósicas y la nanocelulosa utilizando una sucesión de tratamientos químicos específicos. De los tratamientos utilizados, el tratamiento alcalino, la acetilación y la hidrólisis ácida son las principales reacciones que producen los principales cambios en la estructura fibrosa de la fibra de sisal. En este trabajo se evaluaron los principales tratamientos químicos utilizados para el aislamiento de nanocelulosa (figura 1).

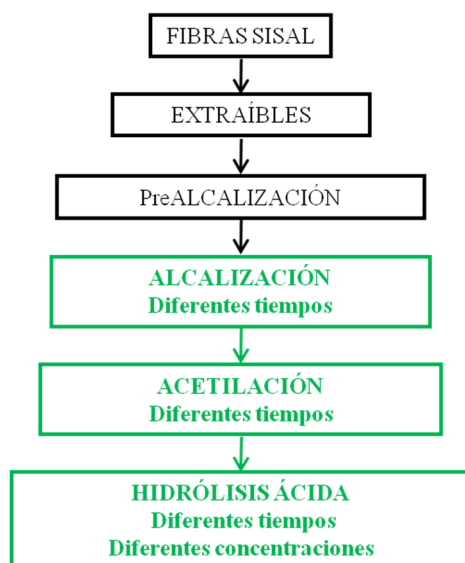


Figura 1. Esquema de los tratamientos químicos realizados

## 2 Materiales y preparación de las muestras

Se ha utilizado la fibra vegetal de sisal suministrado gentilmente por la compañía de Celesa. Los reactivos químicos empleados son etanol, tolueno, sosa cáustica, ácido acético, ácido nítrico y ácido sulfúrico, los cuales han sido suministrados por la compañía Panreac. Para la extracción de las muestras celulósicas se ha llevado a cabo una sucesión de tratamientos químicos detalla en un trabajo anterior [¡Error! Marcador no definido.].

**Extraíbles (E).** En base a la norma TAPPI T204 cm-97, las fibras preacondicionadas menores a 0.5 mm son tratadas durante 6 horas con una solución de etanol-tolueno (1:2 v/v) y posterior filtrado y secado de la masa fibrosa a 60 °C.

**Prealcalinización (PA).** Las fibras sin extraíbles reaccionan durante 12 horas con una solución a 2% en peso de NaOH a 40 °C con una agitación continua y posterior filtrado y secado de la masa fibrosa a 60 °C.

**Alcalinización (A).** Las fibras prealcalinizadas se han tratado con una solución de NaOH con una relación fibra/solución de 1 g fibra vegetal/20 mL. La reacción se ha realizado con agitación continua a reflujo, y posterior filtrado y secado a 60 °C. Se han estudiado los siguientes tiempos de reacción 60, 90, 120 y 240 minutos.

**Acetilación (Ac).** Las fibras alcalinizadas se han tratado con una disolución formada por ácido acético y ácido nítrico con relación fibra/ácido 0.6 g fibra/12 mL ácido acético y 0.6 g fibra/2 mL ácido nítrico. Se han estudiado los siguientes tiempos de reacción 30, 60 y 90.

**Hidrólisis ácida (H).** Se ha empleado diferentes disoluciones de ácido sulfúrico (32 y 64%) y diferentes tiempos de reacción (30, 60 y 120 minutos) con agitación continua a 45 °C, posteriormente centrifugando y dializando. Las muestras se obtuvieron tras la reacción con una concentración ácida del 32% y los tiempos de reacción elegidos fueron 60 y 120 minutos, respectivamente. Por otra parte, se obtuvieron también muestras tras la reacción con una concentración ácida del 64% y el tiempo de reacción elegidos fueron 30 y 60 minutos, respectivamente.

Entre los tratamientos realizados los que inducen a mayores cambios morfológicos de las fibras son los siguientes: el tratamiento alcalino en una solución de NaOH, la acetilación de las fibras alcalinizadas con una disolución formada por ácido acético y ácido nítrico y la hidrólisis ácida con una disolución de ácido sulfúrico.

Las muestras obtenidas en cada etapa fueron caracterizadas por medio de diferentes técnicas tales como la espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y diferentes microscopías.

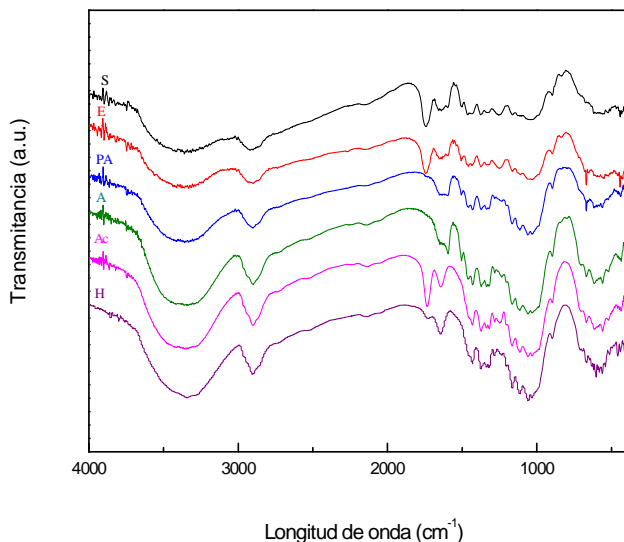
## 3 Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra los espectros de FTIR después de cada tratamiento. En el espectro de las fibras en las cuales se eliminaron los extraíbles (E) no se aprecian diferencias

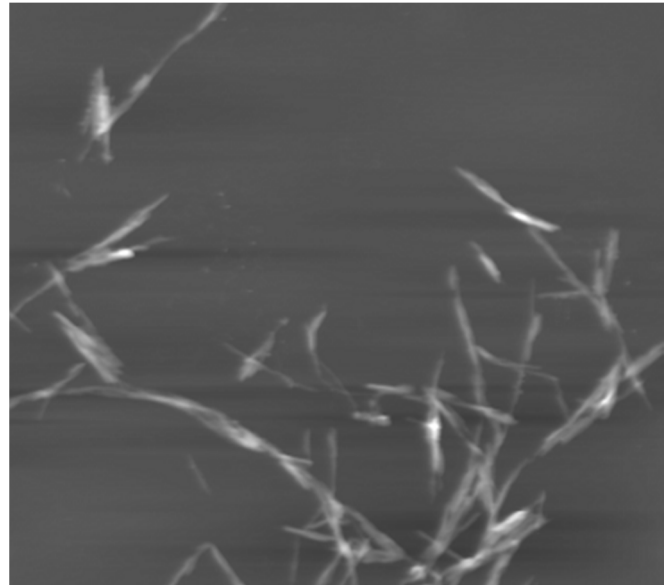


significativas con respecto a la fibra sisal sin tratar (S). Después de los tratamientos químicos de prealcalinización (PA) y alcalinización (A), la banda entorno a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con los grupos acetilo de la hemicelulosa y con los grupos ésteres en los componentes aromáticos de la lignina, desaparece completamente [11]. Las fibras acetiladas (Ac) exhiben un nuevo pico de absorción entorno a la región entre  $1730\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$  que está asociada al grupo carbonilo en el éster. Los picos de absorción a  $1602\text{ cm}^{-1}$  y a  $1505\text{ cm}^{-1}$  que están asociados a la lignina desaparecen completamente tras la acetilación (Ac), indicando la eliminación de mayor cantidad de lignina.

En el tratamiento alcalino, entre los diferentes tiempos de reacción estudiados, las muestras tratadas a los 60, 90 y 120 minutos mostraron propiedades y morfologías similares, por lo que se seleccionó el tiempo intermedio para el posterior tratamiento químico. La muestra obtenida después del tratamiento de acetilación de 30 minutos mostró la mejor estabilidad térmica, sin embargo, los tiempos de reacción de acetilación más largos de 60 y 90 minutos condujeron a una reducción en los valores de temperatura de inicio. El tiempo de reacción de 30 minutos fue elegido para la siguiente hidrólisis ácida. En cuanto a la hidrólisis ácida, todas las condiciones utilizadas fueron adecuadas para aislar CNC (figura 3). Sin embargo, los valores del índice de cristalinidad disminuyeron cuando se usaron tiempos largos de reacción [12], lo que sugiere que los tiempos prolongados de hidrólisis podrían dañar la estructura cristalina. En todas las muestras, la estabilidad térmica del CNC aislado se mejoró aumentando el valor de pH de la suspensión por proceso de diálisis.



**Figura 2.** Los espectros FTIR del sisal de partida y después de cada tratamiento químico (Reprinted from *Industrial Crops and Products*, Volume 55, April 2014, G. Mondragon, S. Fernandes, A. Retegi, C. Peña, I. Algar, A. Eceiza, A. Arbelaiz, A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants, Pages 140–148, Copyright (2014), with permission from Elsevier)



**Figura 3.** Nanocristales de celulosa

## 4 Conclusiones

Se han estudiado los principales tratamientos químicos utilizados para el aislamiento de nanocelulosa a partir de fibras de sisal. Para ello se evaluó el efecto de las condiciones de reacción química en las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las muestras celulósicas obtenidas. Se seleccionó 90 minutos de tratamiento alcalino y 30 minutos de acetilación. En cuanto a la hidrólisis ácida, todas las condiciones utilizadas fueron adecuadas para aislar CNC, pero los valores del índice de cristalinidad disminuyeron cuando se utilizaron tiempos largos de reacción, lo que sugiere que los tiempos de hidrólisis prolongados pueden dañar la estructura cristalina.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno Vasco/Eusko Jaularitza en el marco de la actuación Grupos Consolidados (IT-776-13) y Elkartek 2015 FORPLA3D, Elkartek 2016 PLAPU3D y Elkartek 2017. Además, se agradece al servicio SGlker Macrobehaviour-Mesostructure-Nanotechnology (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ERDF and ESF) por el soporte humano y técnico recibido.



## Referencias

- 1 Samir MASA, Alloin F, Dufresne A (2005). Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* 6: 612-626.
- 2 M.M.S. Lima and R. Borsali, Rod-like cellulose microcrystal: Structure, properties, and applications. *Macromol. Rapid. Commun.* 25, 771–787 (2004).
- 3 A. Arbelaiz, B. Fernández, J.A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, I. Mondragon (2005). Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology*, 65(10), pp. 1582-1592
- 4 Orue, A., Eceiza, A., Peña-Rodríguez, C., Arbelaiz, A. Water Uptake Behavior and Young Modulus Prediction of Composites Based on Treated Sisal Fibers and Poly(Lactic Acid). *Materials* Volume: 9 Issue 5 (2016) ISSN: 1996-1944
- 5 A. Orue, A. Jauregi, U. Unsuain, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaiz (2016). The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid)/sisal fiber composites. Part A: Applied Science and Manufacturing 84, pp. 186-195
- 6 Orue, A., Corcuera, M.A., Peña, C., Eceiza, A., Arbelaiz, A. (2016). *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(6), pp. 817-832
- 7 Mondragon, G., Peña-Rodríguez, C., González, A., Eceiza, A., Arbelaiz, A. Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. *European Polymer Journal* Volume 62, January 2015, Pages 1-9.
- 8 Echeagaray, M., Mondragon, G., Martín, L., González, A., Peña-Rodríguez, C., Arbelaiz, A. Physicochemical and mechanical properties of gelatin reinforced with nanocellulose and montmorillonite. *Journal of Renewable Materials* Volume 4, Issue 3, 1 June 2016, Pages 206-214
- 9 Siró I, Plackett D (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17: 459-494.
- 10 Schaefer DW, Justice RS (2007). How Nano Are Nanocomposites?. *Macromolecules* 24: 8501-8517.
- 11 G. Mondragon, S. Fernandes, A. Retegi, C. Peña, I. Algar, A. Eceiza, and A. Arbelaiz, A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants. *Ind. Crop. Prod.* 55, 140–148 (2014).
- 12 G. Mondragon, C. Peña-Rodríguez, A. Eceiza and A. Arbelaiz. PhysicoChemical and Morphological Characterization of Cellulosic Samples Obtained from Sisal Fibers. *J. Renew. Mater* (2017)

