

## Estructura supramolecular de la celulosa y los nanocristales: una revisión bibliográfica

Renato Augusto Pereira Damásio

Facultad de Ciencias Ambientales y Silvicultura de SUNY – damasiorenato@gmail.com

Larissa Carvalho Santos

MAPA – Ministerio de Agricultura de Brasil - laricarvalhoufv@gmail.com

### Resumen:

El conocimiento químico de la estructura de este carbohidrato es de suma importancia para una mejor comprensión de sus características, como la hidrofiliidad, la quiralidad, la biodegradabilidad y la funcionalización. La molécula de celulosa es sintetizada por el complejo multimérico transmembrana de la celulosa sintasa (CESA) en la superficie del plasmalema de las células vegetales. Susceptibles a la formación de muchos enlaces de hidrógeno entre sí, lo que lleva a su cristalización en varillas rígidas e insolubles, las cadenas de celulosa se unen entre sí, formando microfibrillas de celulosa, cuya unidad básica es el monómero del monosacárido D-glucopiranososa. Dependiendo del proceso de producción utilizado y del tratamiento aplicado, la celulosa puede exhibir estructuras cristalinas distintas y, por lo tanto, es

La celulosa se considera un material polimórfico. Estos polimorfismos de la celulosa son bien conocidos, siendo los principales: celulosa I, II, III1, IV1 y IV1. Como consecuencia de las diferentes conformaciones que puede adoptar el grupo hidroximetilo, se observan dos posibles estructuras de empaquetamiento de las cadenas de celulosa en un microcristal: la cadena paralela y la cadena antiparalela, características de la celulosa I y la celulosa II, respectivamente.

Actualmente, los CNC se obtienen mediante diferentes métodos, incluyendo hidrólisis enzimática, hidrólisis asistida por ultrasonido, disolución en N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl y en líquidos iónicos. Sin embargo, la metodología más utilizada es la hidrólisis ácida. Finalmente, la morfología, las dimensiones y las propiedades de los nanocristales dependen en gran medida de las condiciones de reacción, como el tiempo, la temperatura, la concentración y el tipo de ácido, y se analizarán en esta revisión bibliográfica para comprender las diferencias entre la celulosa y la nanocelulosa, según sus distintas características fisicoquímicas.

Palabras clave: Celulosa, nanocristales de celulosa, estructura molecular

### Abstracto:

La estructura de la celulosa, un tipo de carbohidrato, es de gran importancia para comprender mejor sus características, como la hidrofiliidad, la quiralidad, la biodegradabilidad y la funcionalización. La molécula de celulosa se sintetiza en la membrana plasmática de la célula vegetal mediante el complejo transmembrana multimérico celulosa sintasa (CESA). Las cadenas de celulosa forman numerosos enlaces de hidrógeno entre sí, lo que da lugar a su cristalización en varillas rígidas e insolubles y regiones amorfas a través del monómero D-glucopiranososa. Dependiendo del proceso de extracción específico empleado y/o del tratamiento posterior que recibe, la celulosa puede presentar diferentes estructuras cristalinas; por lo tanto, se considera un material polimórfico. Estos polimorfos de celulosa están bien establecidos, siendo las formas primarias la celulosa I, II, III y IV. Como consecuencia de las diversas conformaciones, dos polimorfos de celulosa comunes, dentro de un microcristal de celulosa: una estructura de cadena paralela y una estructura de cadena antiparalela, son características de la celulosa I y la celulosa II, respectivamente. Actualmente, los CNC, un tipo de nanocelulosa, se obtienen mediante diversos métodos, incluyendo hidrólisis enzimática, hidrólisis asistida por ultrasonido y disolución en N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl o en líquidos iónicos. Sin embargo, la hidrólisis ácida sigue siendo la metodología más utilizada. Finalmente, la morfología, las dimensiones y las propiedades de estos nanocristales dependen en gran medida de las condiciones de reacción, como el tiempo, la temperatura,



y el tipo específico de ácido utilizado, y estos factores también se discutirán en esta revisión de la literatura para dilucidar las distinciones entre la concentración de celulosa y nanocelulosa en función de sus diferentes características fisicoquímicas.

Palabras clave: Celulosa, Nanocristales, Estructura molecular

## 1. Introducción

La generación de productos cada vez más diversificados producidos por el sistema La industrialización convirtió la abundancia de bienes de consumo en un símbolo de economías prósperas. capitalistas modernos. Junto con este contexto, la sociedad comenzó a preocuparse. con cuestiones de sostenibilidad, para lograr un equilibrio ambiental entre la producción industrial y los impactos generados por sus procesos y productos (PINTO, 2013). De este modo, surgió una nueva forma de pensar que buscaba soluciones sostenibles para el desarrollo. nuevas alternativas tecnológicas industriales y nuevas materias primas, con el fin de reemplazar las. Luego se utilizan para mantener o mejorar el rendimiento de los productos finales. distintivo.

El creciente desarrollo de nuevas tecnologías y la búsqueda de nuevas fuentes de Las materias primas para uso industrial han proporcionado avances notablemente sin precedentes. como se esperaba anteriormente. Brasil ahora ocupa la cuarta posición entre los mayores productores de La celulosa es la mayor fuente de celulosa del mundo (BRACELPA, 2013), un material ampliamente utilizado en diversos sectores industriales.

La celulosa es el polímero natural más abundante del planeta, y es biodegradable y... No tóxico. Es fundamental comprender la estructura química de este carbohidrato. para una mejor comprensión de sus características, como la hidrofiliidad, la quiralidad, biodegradabilidad y funcionalización.

Debido a su potencial como material renovable, ha sido estudiado durante más de... 150 años, con un enfoque principal en sus propiedades biológicas y químicas. Actualmente, la El enfoque principal se centra en sus propiedades físicas y mecánicas, orientadas a una variedad de... aplicaciones finales (COFFEY, BELL & HENDERSON, 2006).

Según Moon et al. (2011), las demandas de la sociedad moderna de productos Los materiales tradicionales utilizados no satisfarían las necesidades diferenciadas y tecnológicas. en los procesos de fabricación. Se fabricarán productos sofisticados con propiedades diferenciadas. Muy demandado por las generaciones futuras, con mejoras estéticas y colores más vivos. Características tecnológicas llamativas y diferentes, mayor durabilidad y, sobre todo, mayor sostenibilidad.



Se están investigando nuevos productos derivados de fuentes lignocelulósicas, con excelentes perspectivas para un nuevo mercado y, en este escenario, biopolímeros como La celulosa está ganando protagonismo como sustituto de los materiales no renovables. Entre los nanomateriales conocidos y utilizados, destacan las nanocelulosas, que pueden ser... obtenidos mediante diferentes procesos, en tamaños variables.

La nanotecnología y el estudio de los nanomateriales proporcionan, cada día, valiosos descubrimientos, no solo para el desarrollo de nuevos productos, sino también para una explotación más eficiente e inteligente de los recursos: hoy en día, existen innumerables sectores que emplean productos y subproductos a escala nanométrica.

Los nanomateriales están formados por partículas con al menos una dimensión menor o igual a 100 nm. Los nanocristales de celulosa (CNC) son cristales obtenidos de la región cristalina de la cadena de celulosa y son objeto de estudios arduos para ampliar su conocimiento, lo que abre perspectivas positivas para su aplicación como nuevo biopolímero industrial. Silva y D'Almeida (2009) enfatizan que el gran interés en los estudios de este material es valorado por su aplicabilidad como material de refuerzo en matrices poliméricas. lo que confiere a los productos propiedades físicas más deseables: rigidez y flexibilidad. Peng et al. (2011) también citan los esfuerzos realizados para la modificación química de la superficie del NCC, con el fin de alcanzar sus propiedades potenciales.

## 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

### 2.1 Celulosa

La madera es un material utilizado para numerosos fines, y sus aplicaciones son... diversos, tanto en su estado natural, en las áreas de construcción civil, fabricación de muebles y embarcaciones, así como postprocesados, en la fabricación de cuerdas, telas, hilos y papel (EICHHORN et al., 2010).

Según Lewin y Goldstein (1991), la composición química de la madera presenta, En promedio, entre un 40 y un 45 % de celulosa; entre un 20 y un 30 % de hemicelulosa; y entre un 18 y un 25 % de lignina. Árboles de hoja ancha y entre un 25 y un 35 % de coníferas; entre un 3 y un 8 % de extractivos; y un 0,4 % de fresno.

Habibi, Lucia y Rojas (2010) informan que la celulosa es el polímero más orgánico. El recurso más abundante del planeta, con una producción estimada de más de  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas por año, estando presente en la estructura de las plantas, en gran parte de los animales marinos, en Algas, hongos, bacterias, animales invertebrados e incluso protozoos. Brasil

Brasil destaca en el ranking mundial de producción de pulpa. Según la Asociación Brasileña

Según la Asociación Brasileña de Pulpa y Papel (2013), somos el cuarto mayor productor de pulpa del mundo, con

La producción alcanzó las 13.922 mil toneladas en 2011, lo que representa casi el 8% de la producción total.

en todo el mundo durante ese período.

La celulosa, el componente principal de la pared celular (Figura 1), es un  
Un polisacárido de alta masa molar, que se presenta como un polímero de cadena lineal.  
compuesta exclusivamente de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces del tipo  
(1-4) (FENGEL et al., 1989).

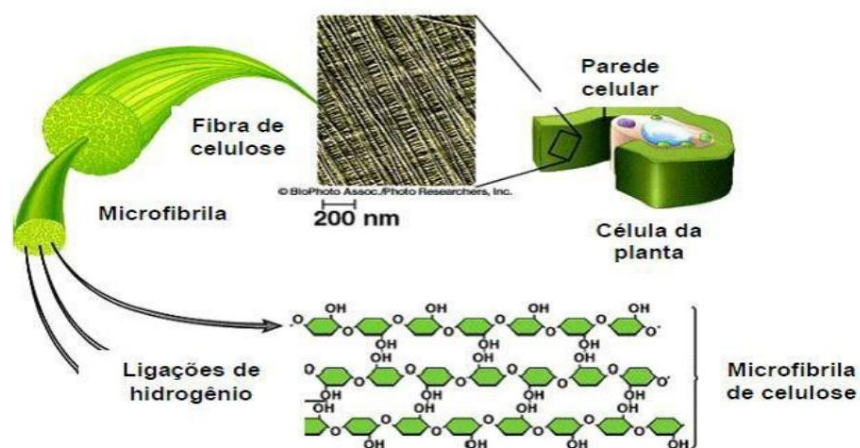


Figura 1 – Estructura morfológica y organización de la celulosa en la pared celular.

Adaptado de Puertas correderas – MacGraw-Hill Companies (2012).

La molécula de celulosa se sintetiza mediante el complejo multimérico transmembrana.  
la celulosa sintasa (CESA), formando una estructura de seis lóbulos, llamada roseta, en  
superficie del plasmalema de las células vegetales. Esta roseta fue observada claramente por  
microscopía electrónica (KIMURA et al., 1999), y se cree que cada roseta sintetiza  
36 moléculas de celulosa simultáneamente.

Las cadenas paralelas de celulosa son susceptibles a la formación de numerosos enlaces.  
enlaces de hidrógeno entre sí, lo que lleva a la cristalización en varillas rígidas e insolubles, el  
Microfibrillas de celulosa. El alargamiento de las moléculas de celulosa puede ocurrir a través del movimiento de  
los complejos CESA en la membrana plasmática (DÉJARDIN et al.,  
2010).

Los enlaces de hidrógeno formados por los grupos -OH de las moléculas de celulosa  
Pueden ser intramoleculares o intermoleculares, y son estos enlaces los que dan estructura a la estructura.

La estabilidad de la celulosa la convierte en un material valioso como refuerzo en los materiales compuestos.

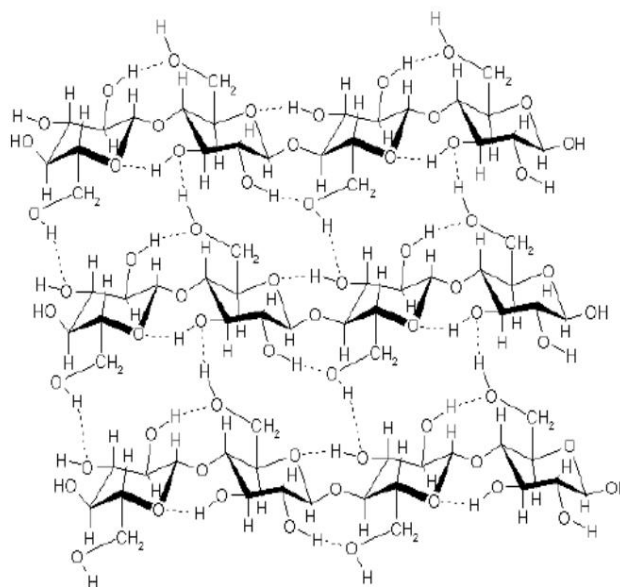


Figura 2: Enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en la cadena de celulosa.

Fuente: Marabezi, 2009.

Según Moreira (2009), los enlaces intramoleculares son responsables de la rigidez de la cadena de celulosa. Estos enlaces intermoleculares agregados forman microfibrillas, que a su vez se agregan para formar fibrillas, que, cuando se ordenan, constituyen las paredes celulares de las plantas. En otras palabras, los enlaces intermoleculares son responsable de la formación de la fibra vegetal.

## 2.2 Estructura molecular de la celulosa

La celulosa es un homopolímero lineal cuya unidad básica es el monosacárido. D-glucopiranososa.

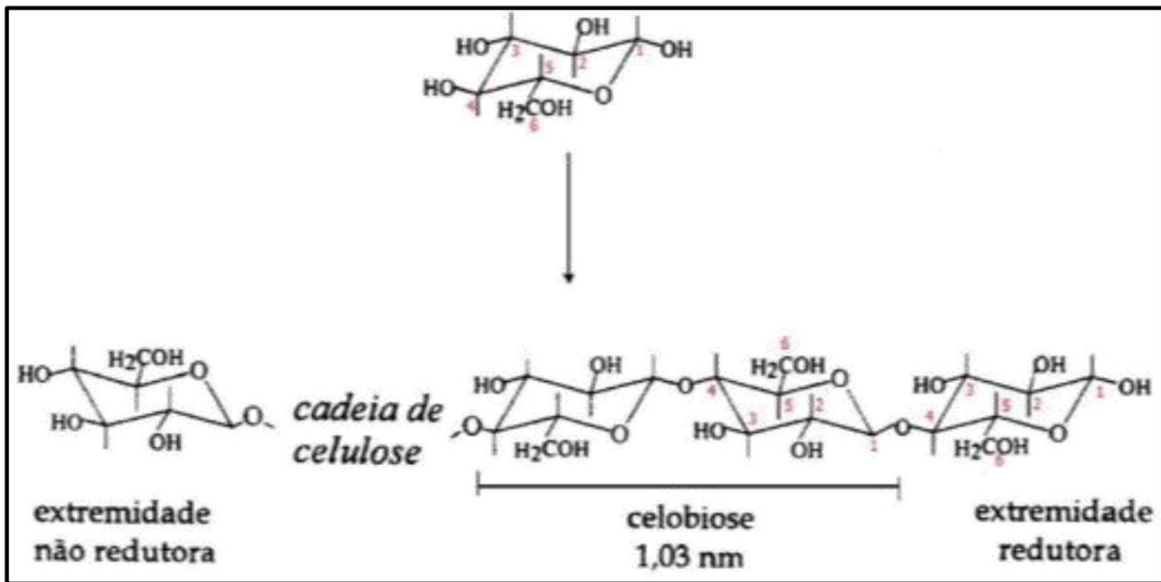


Figura 3 – Estructura molecular de la celulosa Klem et al., 1998.

Cada unidad de glucosa anhidra (UAG) tiene dos grupos hidroxilo secundarios unidos a los carbonos C-2 y C-3 y un grupo hidroxilo primario unido al carbono C-6. La D-glucosa puede presentar diversas conformaciones y, específicamente en el caso de la celulosa, dos. Son posibles conformaciones de silla (Figura 4). La conformación  $4C_1$  es la más probable para la celulosa, ya que los grupos voluminosos ( $-CH_2OH$ ) se encuentran en la posición ecuatorial, siendo esta conformación más estable que la axial (Daniel, 1985).

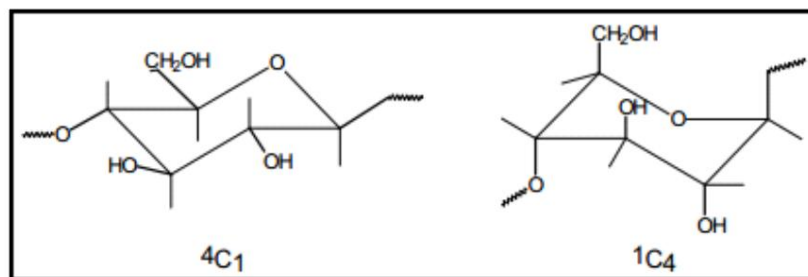


Figura 4 - Conformerros de AUG en celulosa (Daniel, 1985).

La condensación de dos moléculas da como resultado una mezcla de macromoléculas de Varios tamaños; el GP de la celulosa corresponde a un valor promedio.

### 2.3 Estructura cristalina de la celulosa

La celulosa es un polímero semicristalino, lo que significa que tiene regiones cristalinas. regiones altamente organizadas y amorfas, en las que las cadenas se agrupan entre sí.

de manera más irregular (French, 1985; Marchessault y Sudararajan, 1983).

La presencia de grupos hidroxilo en el UAG genera fuertes enlaces de hidrógeno. fuerzas intermoleculares e intramoleculares a lo largo de la cadena polimérica. En la Figura 6 a continuación, Estos enlaces están representados: OH(6)---OH(3'') y OH(3)---OH(5'), enlaces intermolecular e intramolecular, respectivamente.

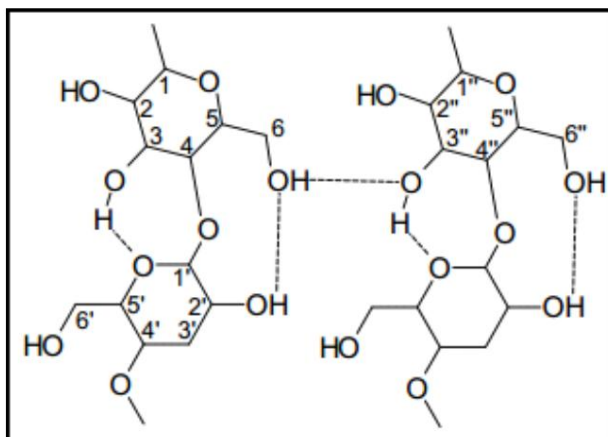


Figura 6 - Representación de los enlaces inter e intramoleculares en las cadenas de celulosa (Morgenstern y Kammer, 1996).

Estos enlaces son responsables de ciertas propiedades de la celulosa, porque Proporcionan una gran rigidez a la estructura y ofrecen un alto grado de organización. cristalino (Sjöholm et al., 2000). Por ejemplo, aunque cada UAG contiene tres grupos OH, La celulosa solo se hincha, pero no se disuelve en disolventes próticos.

Los enlaces intramoleculares son los responsables de la rigidez de la cadena polimérica. mientras que las fuerzas intermoleculares conducen a la formación de fibra vegetal (Klemm et al., 1988).

La porción de material cristalino en un polímero, incluida la celulosa, es denominado índice de cristalinidad (Ic). El Ic influye en una serie de propiedades de La celulosa, que es una característica estructural muy importante.

#### 2.4 Estructura supramolecular de la celulosa

Dependiendo de la naturaleza, el proceso de pulpado empleado y/o el tratamiento. Cuando se recibe, la celulosa puede exhibir estructuras cristalinas distintas y, por lo tanto, es considerado un material polimórfico (Krässig, 1986). Estos polimorfismos de la celulosa son bien conocidos, siendo los principales: celulosa I, II, III1, IV1 y IV11. Los tratamientos, Representados esquemáticamente a continuación, inducen la interconversión entre polimorfos (O'Sullivan, 1997).

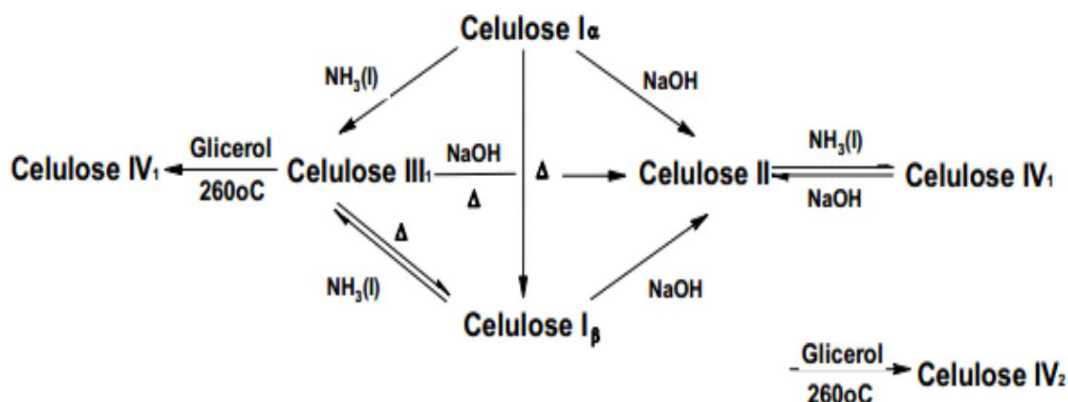


Figura 7 – Interconversión de polímeros de celulosa (O'Sullivan, 1997).

Cada polimorfo tiene sus propias celdas cristalográficas. La Tabla 1 las muestra. Se presentan los valores típicos de las dimensiones unitarias observadas en las formas. Celulosa polimórfica.

Tabla 1 - Dimensiones unitarias de formas polimórficas (Gröbe, 1989; Klemm et al., 1988).

polimorfo	Dimensões			
	a, Å	b, Å	c, Å	β (graus)
I	8,2	10,30	7,6	85
II	8,0	10,3	9,0	63
III <sub>1</sub>	7,22-7,82	10,28	9,9	57-58
IV	8,1	10,3	7,9	90

### 2.5 Mercerización de la celulosa

El proceso de mercerización se introdujo industrialmente en 1840 y recibió Este nombre es en honor a su inventor, John Mercer. En este proceso, la celulosa es filtrado en una solución acuosa de NaOH (con concentraciones entre 10% y 50%), con la objetivo principal de mejorar la resistencia a la tracción de fibras e hilos (D'Almeida, 1988). Como ejemplo, podemos citar la industria textil, en la que, tras el proceso de En la mercerización se observan mejoras en el algodón en cuanto a su capacidad de teñido, elasticidad, suavidad, entre otras propiedades (Rowland et al., 1984).

El propósito del proceso de mercerización es convertir, de alguna manera...

irreversible, la transformación de la celulosa tipo I en celulosa tipo II, inicialmente sin degradación de biopolímero. La figura 8 muestra las estructuras de la celulosa I (nativa) y del biopolímero.

Celulosa II (producto de mercerización) (Gardner y Blackwell, 1975; Langan et al., 2001).

Tenga en cuenta que los grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH) de la celulosa I se encuentran en La conformación trans-gauche es tg, mientras que en la celulosa II, esta conformación es gt.

La consecuencia de esta diferencia conformacional en los grupos hidroximetilo es que...

La celulosa I presenta un enlace intramolecular adicional (HO-2' O-6) a lo largo de la

Cadena, que no existe en la celulosa II.

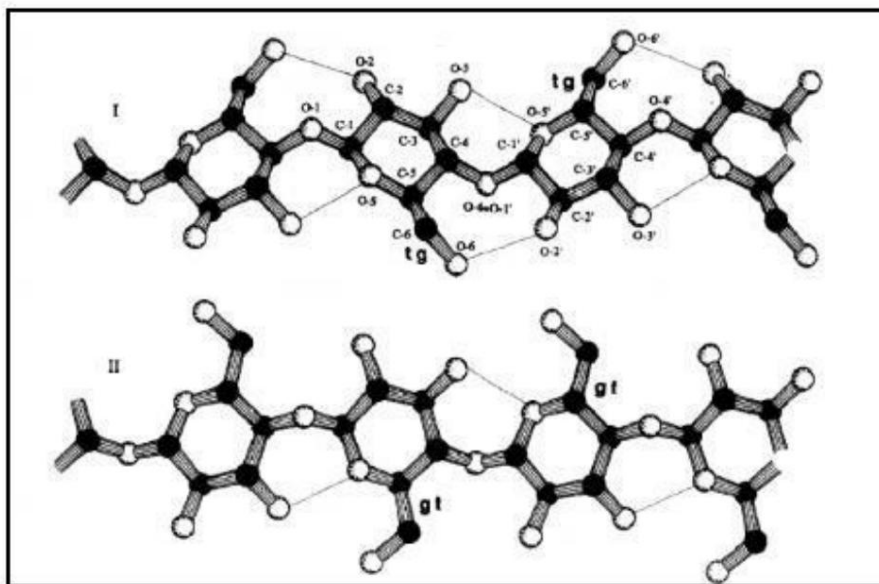


Figura 8 - Modelos moleculares de la celulosa I y II. Se muestran las conformaciones de los grupos hidroximetilo, tg o gt, marcados, así como los enlaces intramoleculares indicados (Gardner y Blackwell, 1975).

Como consecuencia de las diferentes conformaciones que puede adoptar el grupo hidroximetilo Partiendo de esta premisa, se pueden observar dos posibles estructuras de empaquetamiento de las cadenas de celulosa. en un microcristal: la hebra paralela y la hebra antiparalela, características de Celulosa I y Celulosa II, respectivamente (Figura 9).

Las estructuras paralelas se producen cuando los grupos -CH<sub>2</sub>OH de cadenas adyacentes En la estructura antiparalela, estos grupos están del mismo lado, mientras que en la estructura antiparalela, estos grupos están del mismo lado. Se encuentran en lados opuestos de la "estructura principal" del polímero.

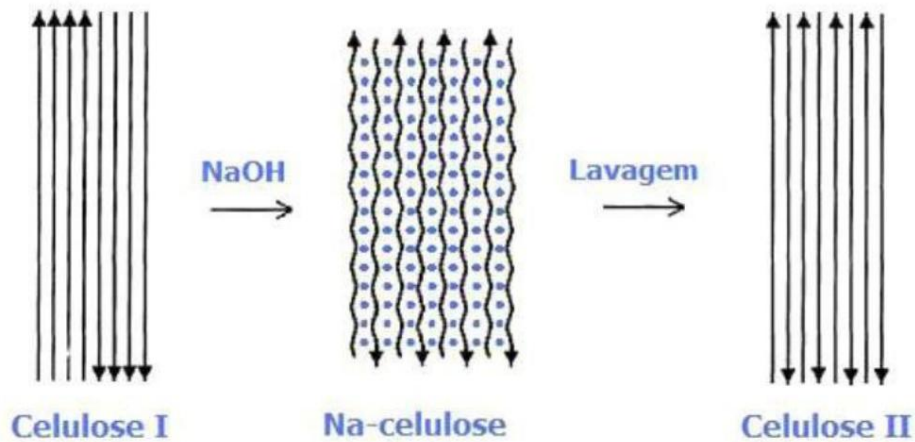


Figura 9 – Representación de las cadenas de celulosa I (paralelas) y celulosa II (antiparalelas) (Kroon-Batenburg y Kroon, 1997).

Nótese (Figura 10) que el empaquetamiento antiparalelo (celulosa II) permite la formación de enlaces de hidrógeno en mayor medida a lo largo de las cadenas, generando disposiciones de escala tridimensional, lo que resulta en una estructura de energía más baja y, en consecuencia, mayor estabilidad. Esta característica estructural puede ser una explicación plausible del hecho de que la celulosa II no se convierta en celulosa I (de menor densidad, estabilidad) (Kroon-Batenburg y Kroon, 1997).

Como modificación del patrón de la estructura cristalina, la mercerización genera: (i) un aumento en la distancia interplanar entre las cadenas de celulosa en la red cristalina, de 0,6 nm en celulosa I a 0,76 nm en celulosa II; y (ii) un aumento en la dimensión longitudinal en tamaño de la celda unitaria, desde 0,79 nm en la celulosa I hasta 0,91 nm en la celulosa II (Krässig, 1996).

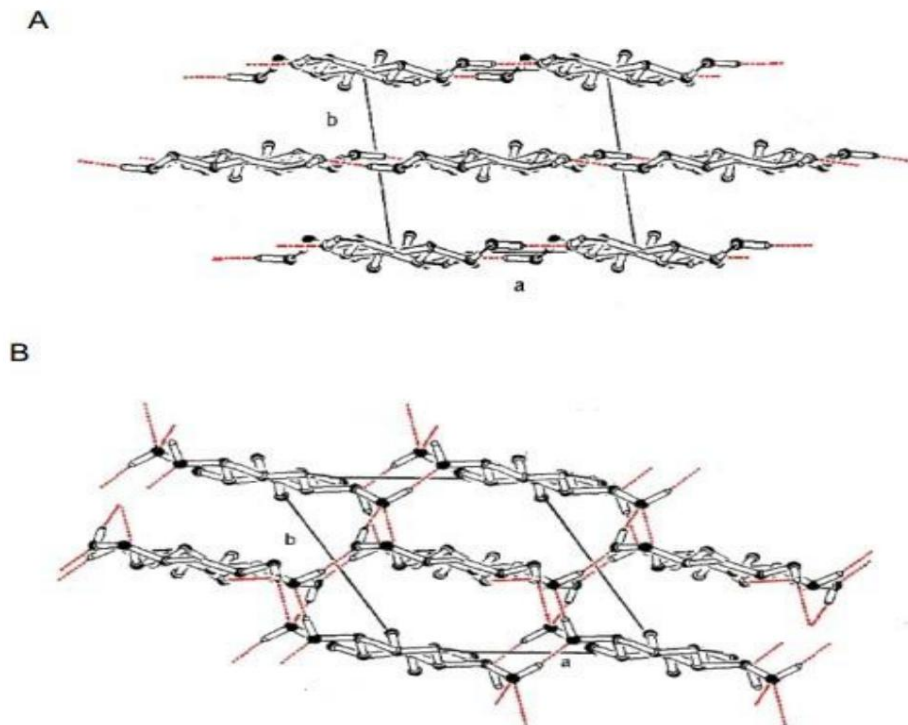


Figura 10 - Proyección de la celda unitaria de celulosa sobre el plano a,b. En A: representación de la celulosa I (cadena paralelo). En B: representación de la celulosa II (cadena antiparalela); (---- representa los enlaces de hidrógeno entre las cadenas) (Kroon-Batenburg y Kroon, 1997).

La celulosa I se puede convertir en celulosa II (Figura 11) mediante dos Procesos: regeneración y mercerización. El proceso de regeneración implica preparación a partir de una solución de celulosa en un disolvente adecuado o en un derivado intermedio, seguido de coagulación y recristalización.

Por otro lado, la mercerización implica la hinchazón (intracristalina e intracristalina) de celulosa en soluciones concentradas de NaOH, seguidas de lavado y recristalización, como se explicó anteriormente.

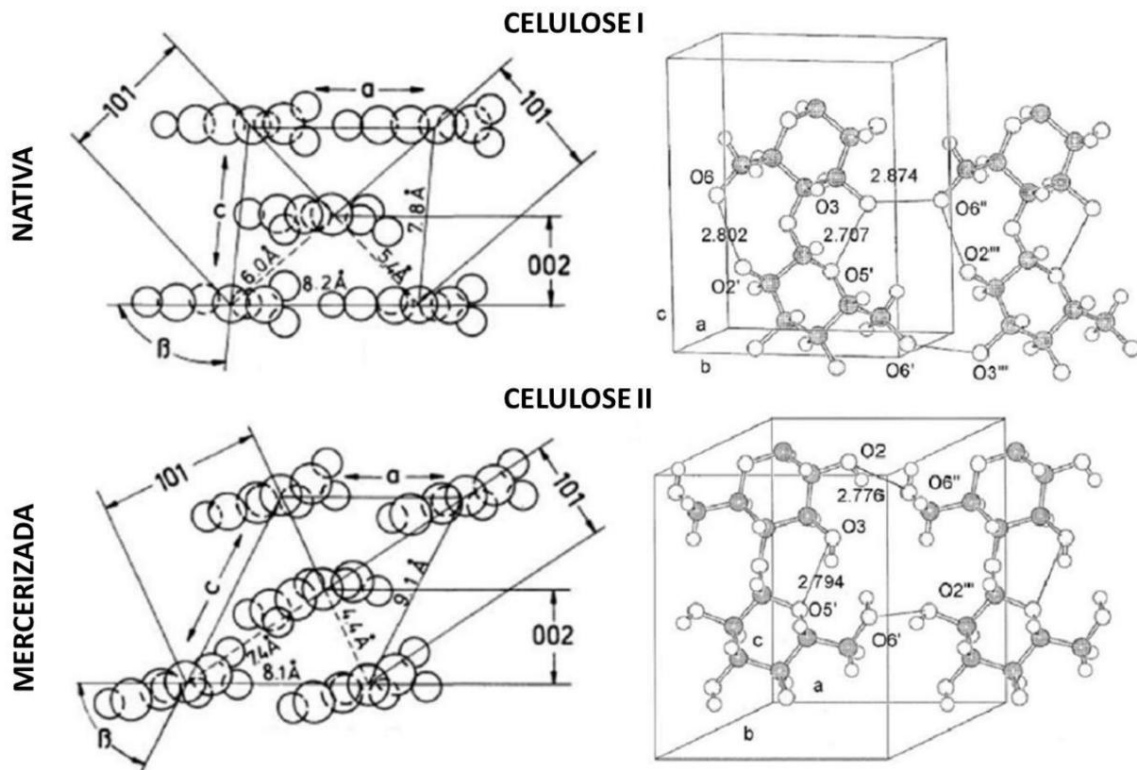


Figura 11 – Comparación entre las estructuras de la celda unitaria de la celulosa I y la celulosa II.

## 2.6 Nanocelulosa

La celulosa se considera un material muy interesante para su uso como refuerzo a escala nanométrica, porque se obtiene de una fuente renovable y biodegradable, porque tiene un módulo de elasticidad y una resistencia elevados, baja densidad y bajo coste.

Las nanopartículas de celulosa pueden recibir varios nombres en la literatura: nanocristales de celulosa (CNW), bigotes (Wh), nanocristales de celulosa (NCC), Celulosa nanocristalina (CNC), nanofibras (NF), nanocelulosa, entre otras. (SIQUEIRA, BRAS y DUFRESNE, 2010).

## 2.7 CNC Celulosa nanocristalina

Especialmente en la celulosa, estos dominios cristalinos, aislados de la Hidrólisis ácida de las fibras, se denominan nanocristales de celulosa (también conocidos tales como bigotes o celulosa nanocristalina), como se muestra en la Figura 12. Estos cristales Tienen propiedades físicas axiales cercanas a las de los cristales perfectos (CHENG,

DEVALLANCE, et al., 2011).

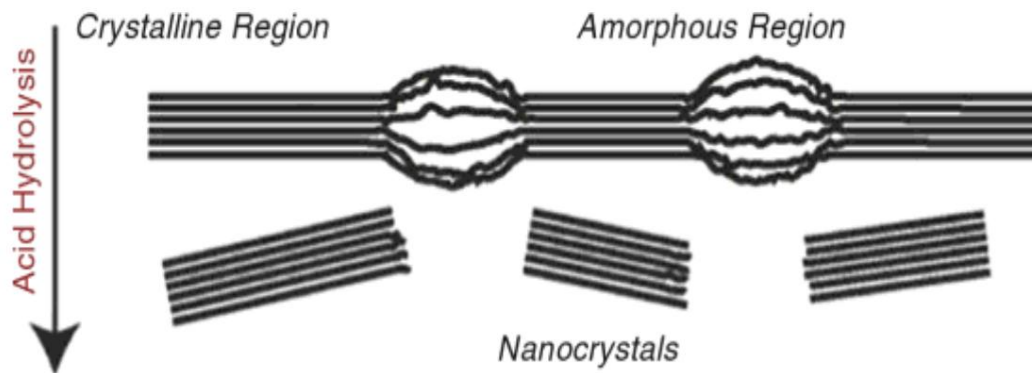


Figura 12 – Mecanismo ilustrado de formación de nanocristales de celulosa (PÄÄKKÖ et al., 2007).

Las fibras de celulosa pueden aislarse de diferentes fuentes de fibra. materiales celulósicos de origen vegetal (DUFRESNE et al., 2000; LU et al., 2005; TEIXEIRA et al., 2007; CHERIAN et al., 2008), y Milewski (1994) informa que los bigotes de celulosa Se trata de regiones que crecen en condiciones controladas, lo que permite la formación de cristales. Individuos de alta pureza. Esta estructura altamente ordenada puede conferir no solo alta resistencia, pero también cambios significativos en algunas propiedades. propiedades importantes de los materiales, como eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas, Propiedades dieléctricas y de conductividad.

Las propiedades de resistencia a la tracción que exhiben estos nanocristales son: muy superior a la de otros materiales con una alta relación superficie-volumen, lo que permite el procesamiento de materiales compuestos con mejoras en sus propiedades intrínsecas (SAMMIR, ALLOIN y DUFRESNE, 2005).

Los nanocristales de celulosa presentan varias ventajas en comparación con otros materiales. Los nanomateriales, por ejemplo, presentan ventajas como la facilidad de formación y el bajo coste. a partir de la materia prima, las diversas características dependen del sustrato natural de origen y también propiedades mecánicas, en comparación con las de los nanotubos de carbono y nanofibras inorgánicas (SILVA et al., 2009).

## 2.8 Producción CNC

El método más utilizado para obtener nanocristales de celulosa es la hidrólisis. con ácido fuerte, mediante el cual se obtienen nanocristales, generalmente con un tamaño de 100-200 nm.



de longitud y 20-40 nm de ancho, según informaron Cao et al. (2010). Puede-

Se dice que la región amorfa de la celulosa es más fácilmente accesible al ácido y más susceptible.

a la acción hidrolítica en lugar de a los dominios cristalinos. El ataque del ácido fuerte sobre las fibras de

La formación de celulosa ocurre principalmente en las regiones amorfas de la celulosa porque, además de

Debido a que tienen una densidad menor en comparación con las regiones cristalinas, son más fácilmente accesibles.

(Figura 13).

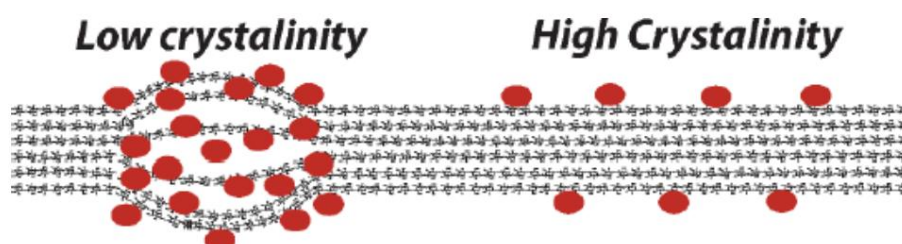


Figura 13 – Agentes promotores de la hidrólisis (en rojo); las regiones cristalinas muestran niveles más bajos de hidrólisis. regiones de ataque, en contraposición a regiones amorfas. Adaptado de Oke (2010).

El proceso de aislamiento de nanocristales comienza con el pretratamiento de Materia prima, donde se clasifica y, cuando es necesario, se purifica.

Posteriormente, tiene lugar la hidrólisis ácida, un paso en el que los dominios cristalinos son...

conservado. Hidrólisis ácida, con ácidos fuertes (como el ácido sulfúrico y el ácido

El ácido clorhídrico (ácido clorhídrico) es actualmente el método más utilizado para obtener nanocristales de celulosa. Después de este paso, la suspensión se lava mediante centrifugación y se dializa.

hasta la neutralidad, a la dispersión de los bigotes de celulosa y a la filtración de la suspensión (SILVA y D'ALMEIDA, 2009).

Se han estudiado diversas condiciones de hidrólisis ácida para evaluar la naturaleza.

física y química de los nanocristales de celulosa obtenidos. Entre estas diversas metodologías,

El uso de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ha sido destacado en la condición estudiada por Sonesso.

(2011), en la que la esterificación de grupos hidroxilo por iones sulfato ocurre durante la

etapa de hidrólisis. Este hecho provoca que los nanocristales presenten una carga superficial.

Negativo. Esta estabilización aniónica resulta de las fuerzas de atracción/repulsión del doble enlace.

La capa eléctrica es probablemente la razón de la estabilidad de la suspensión coloidal de

nanocristales, según Lu et al. (2010), citado por Kargarzadeh et al. (2012).

Habibi, Lucia y Rojas (2010) enfatizan además que el ácido fosfórico y el ácido

Los ácidos bromhídricos también pueden utilizarse en la hidrólisis ácida, aunque a menor escala.

Según Elazzouzi-Hafraoui et al. (2007), cuando se utiliza ácido sulfúrico en

En la hidrólisis ácida, el CNC obtenido se dispersa más rápidamente en medio acuoso que el obtenido con ácido clorhídrico. En la segunda hidrólisis, se observó que sus dispersiones Tienen a flocular. Además, existen diferencias en su comportamiento térmico y reológico. entre los nanocristales obtenidos. Araki et al. (1998) informan que la hidrólisis con ácido El ácido sulfúrico dio como resultado nanocristales más estables en suspensión debido a su alta carga. Energía negativa generada por los grupos sulfato presentes en las superficies de los cristallitos, lo que resulta en: a partir de la esterificación de grupos hidroxilo.

## 2.9 Nanocristales: Superficie y sitios de reactividad

Actualmente, las nanocristales de celulosa se obtienen mediante diferentes métodos, incluida la hidrólisis. Hidrólisis enzimática asistida por ultrasonido, disolución en N,N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl y en líquidos iónicos. Sin embargo, la metodología más utilizada es la hidrólisis. ácido. Durante la reacción, las regiones amorfas, que son más accesibles, son atacadas más rápidamente. más rápido que los dominios cristalinos, que permanecen intactos después del proceso. llevado a cabo de manera controlada.

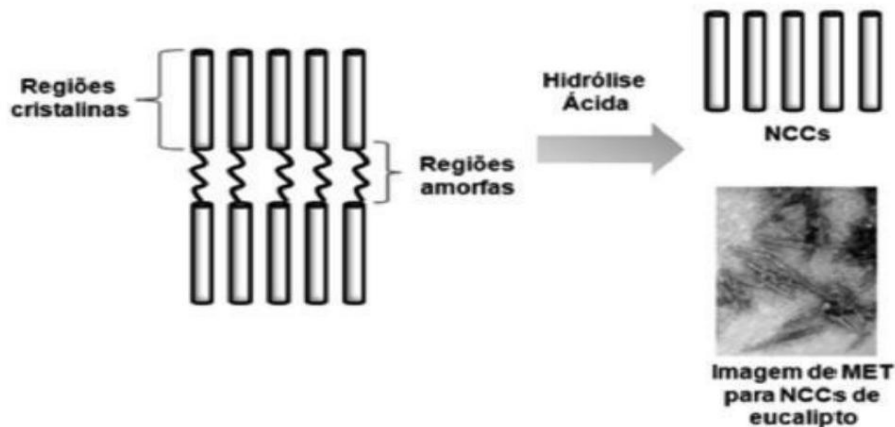


Figura 14 – Obtención de CNC. Adaptado de Pereira et al. (2014).

El procedimiento típico para obtener nanocristales (Figura 15) o nanofibras El proceso de dispersión de la celulosa en solución acuosa implica someter las fibras celulósicas a hidrólisis. ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl) bajo condiciones controladas de tiempo y temperatura.

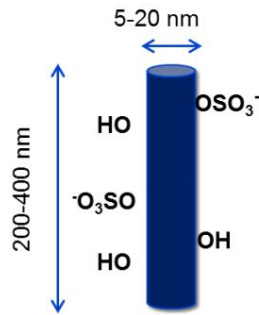


Figura 15 – Diagrama representativo de la estructura física de CNC (por los autores).

La morfología, las dimensiones y las propiedades de los nanocristales dependen de las condiciones de reacción, como el tiempo, la temperatura, la concentración y el tipo de reacción. Cuando se utiliza ácido clorhídrico, se obtiene un material con dispersión limitada en solución acuosa, ya que las partículas tienden a agruparse debido a la alta probabilidad de formación de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, cuando se utiliza ácido sulfúrico, se produce una reacción directa entre el ácido y los grupos hidroxilo del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formando grupos éster-sulfato con carga negativa, como se muestra en la Figura 16. La presencia de estas cargas en la superficie de los nanocristales genera una repulsión electrostática entre ellos, lo que facilita la dispersión en agua. Por otro lado, la presencia de estos grupos

La aplicación del recubrimiento sobre la superficie de las nanocristales de celulosa reduce la estabilidad térmica de las nanoestructuras.

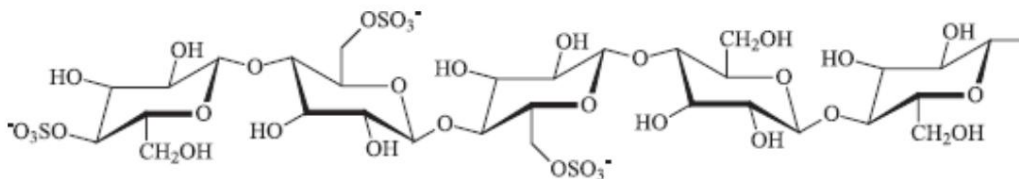


Figura 16 - Grupos éster sulfato introducidos en las cadenas de celulosa durante la preparación de CNC. Adaptado de Pereira et al. (2014).

De esta manera, el propio proceso de obtención de nanocristales de celulosa puede ser caracterizado como un proceso de modificación a nivel de la estructura molecular y supramolecular, asumido por nanocristales.

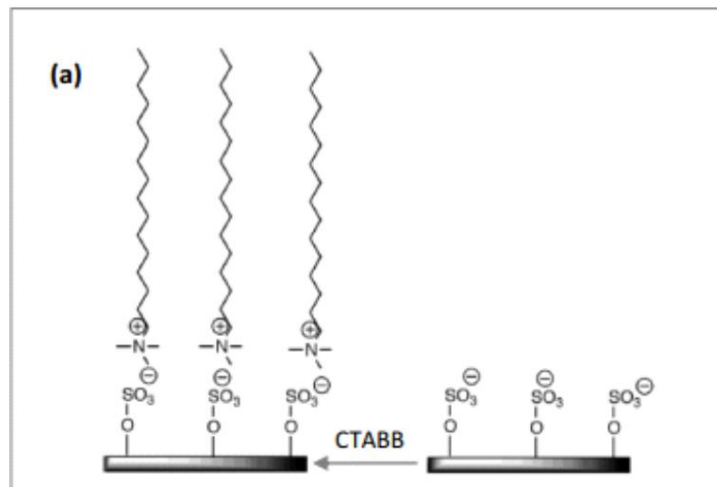
## 2.10 Funcionalización y modificaciones superficiales en nanocristales

Existen algunos obstáculos para la aplicación de nanocristales de celulosa, tales como:

El nanorefuerzo, por ejemplo, requiere mucho tiempo para su producción y tiene un bajo coste, lo que supone un inconveniente.

rendimiento. Además, debido a la presencia de grupos hidroxilo en su estructura, el La celulosa tiene un carácter predominantemente hidrófilo, lo que limita su aplicación a... polímeros solubles en agua. De esta manera, la funcionalización de la superficie de Los nanocristales de celulosa, mediante modificaciones, permiten que estos nanocristales asumen diferentes estructuras supramoleculares.

La modificación superficial, o funcionalización, de los materiales celulósicos puede se dividirá en dos categorías principales: (i) adsorción del agente modificador en superficie del material celulósico; y (ii) reacción con moléculas para insertarlas unido covalentemente a la superficie de la celulosa. Método para aislar el material celulósico. También puede considerarse una forma de modificación de la superficie, como en el caso de Hidrólisis con ácido sulfúrico, ya que los grupos sulfato se unen a la superficie de la celulosa, promoviendo su esterificación. Las figuras 17a y 17b ilustran algunos Alternativas para modificar la superficie de materiales celulósicos.



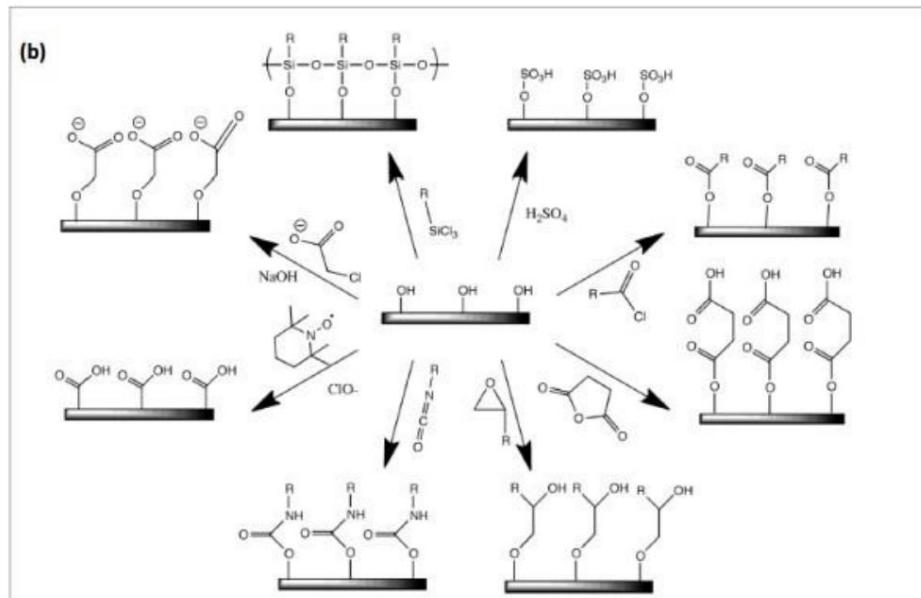


Figura 17 - Posibles modificaciones superficiales de materiales celulósicos: (a) por adsorción de bromuro cetiltrimetilamonio (CTAB) en la superficie del material celulósico y (b) mediante enlaces covalentes, en el sentido de las agujas del reloj: esterificación con ácido sulfúrico, esterificación con haluro de ácido carboxílico, esterificación con anhídrido ácido, eterificación con epóxido, formación de uretano con cianatos, carboxilación con N-oxilo tetrametilpiperidina (TEMPO), carboximetilación con ácido acético halogenado, silanización con clorosilanos.

Para la funcionalización química de los CNC, modificación y la estabilización de sus superficies, con la introducción de cargas electrostáticas positivas o negativo, dependiendo de las aplicaciones.

El potencial zeta es un parámetro físico importante que se utiliza para cuantificar magnitud de las cargas eléctricas de las partículas dispersas y su estabilidad en suspensión, considerando las interfaces sólido/líquido y líquido/gas. Estos valores pueden variar según las propiedades de la interfaz sólido/líquido; en el caso de NCC en un medio acuoso, que se está considerando. Por lo tanto, la modificación de la superficie del NCC afecta la distribución de iones alrededor de la región de la interfaz, aumentando la concentración de contra-iones, lo que hace que esta interfaz/límite sea más susceptible a diversos usos (SALOPEK, (KRASIC y FILIPOVIC, 1992)

Es necesario modificar las superficies de los NCC para que, además de promover mejor dispersión del material en un medio acuoso, lo que hace que su uso sea más compatible, especialmente cuando se disponen en matrices hidrofóbicas o no polares en nanocompuestos (HABIBI, LUCÍA y ROJAS, 2010).

Alternativamente, Kalia, Kaith y Kaur (2009) afirman que la modificación de

Las superficies NCC son esenciales para desarrollar materiales compuestos con propiedades superiores. resistencia mecánica, hidrofobicidad y la interfaz entre las nanofibrillas y la matriz polimérico, promoviendo una mayor área de adhesión. Para ello, se realizan pretratamientos. Se utiliza como alternativa para mantener la superficie de los NCC libre de sustancias. factores no deseados que podrían comprometer el rendimiento del material, así como su...  
Modificación química de la superficie y aumento del potencial de rugosidad superficial.

La superficie de los NCC se caracteriza por una abundancia de grupos hidroxilo, y Están surgiendo diversas modificaciones químicas como alternativas para reemplazarlas. grupos por otros grupos (HABIBI, LUCIA y ROJAS, 2010). Entre las técnicas de En la modificación de la superficie de las fibras naturales, destacan los métodos de sililación. mercerización, peroxidación, benzoilación, copolimerización por injerto y tratamiento con celulosa bacteriana (sililación, mercerización, peróxido, benzoilación, injerto) copolimerización y tratamiento con celulosa bacteriana) (KALIA et al., 2011).

#### 2.11 Organización de nanocristales de celulosa en solución

Cuando se utiliza ácido sulfúrico como agente de hidrólisis, la presencia de Los grupos sulfato promueven una dispersión perfectamente uniforme de estos grupos. Por lo tanto, Los cristallitos tienden a organizarse de manera que se minimicen las repulsiones electrostáticas (Figura 18), y las suspensiones concentradas tienden a autoorganizarse en estructuras cristalinas, Un fenómeno similar al observado en suspensiones no floculantes.

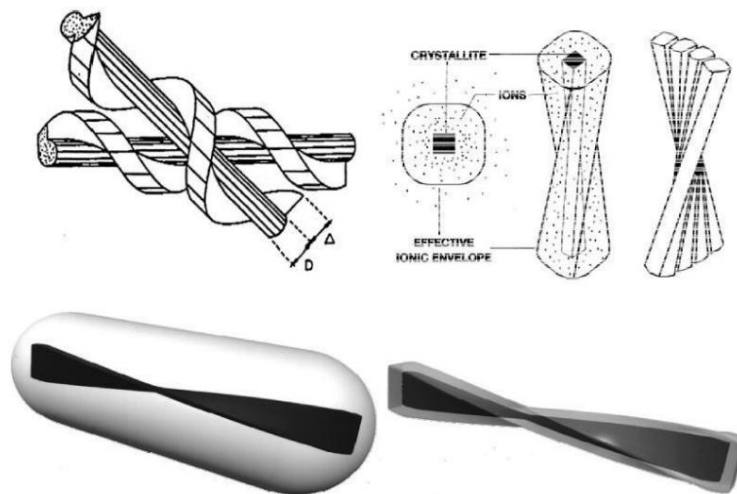


Figura 18 – Envoltura iónica formada alrededor del nanocrystal debido a los residuos de hidrólisis ácidos, que influyen en el movimiento del nanocrystal en el medio líquido. Adaptado de Habibi et al. (2009).

Según Habibi et al. (2009), este fenómeno de autoorganización fue revelado debido a la aparición de patrones de "huellas dactilares" obtenidos a partir de suspensiones de sistemas concentrados que contienen nanocristales. La investigación sobre estos sistemas revela que... Los CNC están orientados aleatoriamente en el régimen diluido (fase isotrópica). La alineación del nemático de cristal líquido se adopta cuando la concentración de CNC es alta, porque estas nanopartículas se fusionan, formando una fase anisotrópica. Cuando la suspensión alcanza una concentración crítica de CNC, se produce una fase nemática quiral ordenada, que muestra líneas, la firma de los cristales líquidos (Figura 19).

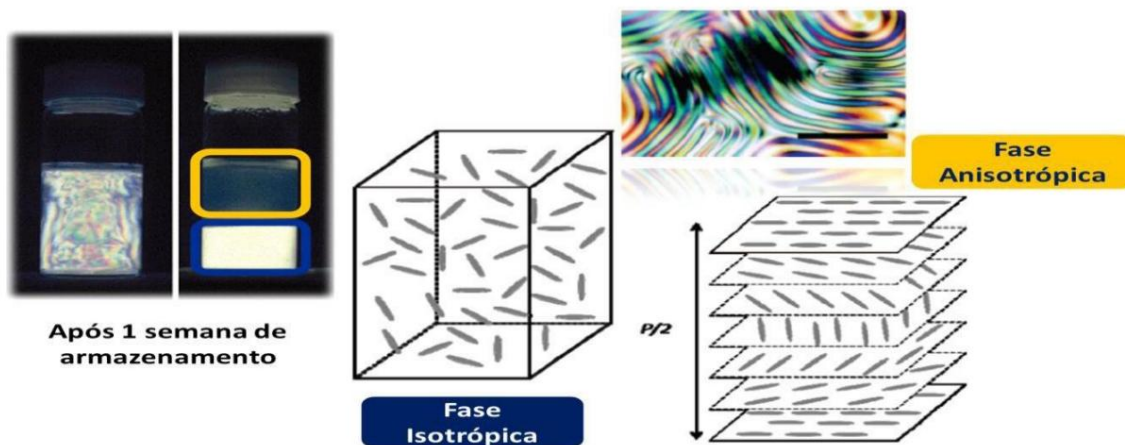


Figura 19 – Diagrama de la autoorganización de nanocristales de celulosa en soluciones acuosas. Adaptado de Habibi et al. (2009).



## 2.12 Aplicaciones de la nanocelulosa

La nanocelulosa se considera el nuevo biomaterial de la actualidad, principalmente porque combina... debido a sus características como abundante material biológico, sus propiedades físicas y mecánicas positivo. El estudio de este nuevo material de vanguardia ha permitido su aplicación en diversas áreas de Composición estructural de materiales compuestos y nanocompuestos.

En nanotecnología, el uso y la producción de nanofibrillas de celulosa y sus aplicaciones en Los materiales compuestos han atraído la atención de los investigadores porque ofrecen alta resistencia y rigidez combinadas con bajo peso (SIRÓ y PLACKETT, 2010).

De esta forma, la celulosa destaca por su potencial para utilizar las microfibrillas de celulosa presentes. en la pared celular de la fibra.

Los materiales compuestos son materiales formados por un refuerzo o relleno disperso dentro de una matriz. Por lo tanto, es un material formado por la unión de dos o más materiales, en el que... Aprovechan las principales propiedades de cada uno. Por lo tanto, la fibra vegetal actúa como refuerzo en La matriz polimérica elegida. La madera es un ejemplo natural de un material compuesto, en el que actúa la celulosa. como refuerzo y lignina como matriz (LEÃO, 1997).

Los nanocompuestos constituyen una nueva clase de compuestos, en los que al menos uno de los Sus componentes tienen dimensiones en la escala nanométrica, es decir, con al menos uno con dimensiones menores a 100 nanómetros, y exhiben propiedades significativamente mejores y Diferenciadores clave. La celulosa se considera un material muy interesante para su uso como refuerzo en a nanoescala y el estudio de las nanofibras de celulosa como refuerzo en nanocompuestos. Comenzó hace 15 años (FAVIER, 1995).

La diferencia entre las propiedades de un compuesto y las de un nanocompuesto, ambas producidos con los mismos tipos de materiales, la diferencia se puede explicar por la mayor superficie de la nanocompuestos, lo que permite una mayor interacción entre las nanopartículas y la matriz en la que se encuentran. insertado (ASSIS et al., 2012).

El grado de adhesión entre la fibra y la matriz es uno de los principales requisitos para la construcción de un compuesto resistente (LEÃO et al., 2005). Varios sectores industriales han estado desarrollando Productos basados en materiales compuestos reforzados con fibras naturales en matrices poliméricas. especialmente en la construcción civil, la industria automotriz y la industria del embalaje.

LEÃO et al. (2005) enumeran diferentes aplicaciones de compuestos reforzados con materiales lignocelulósicos: geotextiles, filtros, absorbentes/adsorbentes, compuestos. Compuestos estructurales y no estructurales, productos moldeados, embalajes y combinaciones con otros. materiales.



Los polímeros biodegradables tienen algunas limitaciones que impiden que reemplacen...

Los plásticos se ven completamente afectados, como por ejemplo la estrecha ventana de procesabilidad (debido a su temperatura) fundición), degradación térmica, fragilidad y alto costo. Por lo tanto, obtener

Los bionanocompuestos son una posible forma de mejorar las propiedades de los polímeros biodegradables.

En este caso, los compuestos pueden ser bioplásticos o biomateriales (SANTOS, 2010).

Países como Japón y Estados Unidos (EE. UU.) son actualmente los líderes en la producción de Materiales compuestos elaborados a partir de fibras vegetales. En la última década, la producción de estos productos ha aumentado. De forma exponencial. En Alemania, en 2005 se utilizaron 19.000 toneladas de fibras naturales. en compuestos para la industria automotriz, excluyendo la madera y el algodón, según KARUS y GAHLE. (2006).

El uso de nanocompuestos por parte de los fabricantes de automóviles en EE. UU. podría ahorrar 1,5 miles de millones de litros de gasolina al año y, en consecuencia, reducir las emisiones de CO2 en más de 7,5 millones de toneladas, debido a las características intrínsecas de la celulosa nanofibrilar (LEÃO et al.). et al., 2005).

El potencial de fibra natural en Brasil hoy en día ronda las 40.000 toneladas anuales solo para la industria. automoción —aproximadamente 20 kg/coche de fibras naturales—, sin contar los nuevos mercados, como construcción civil y electrónica (SANTOS, 2010). Por lo tanto, nanofibras de celulosa, por Al exhibir un alto módulo elástico, constituyen una alternativa sólida para mejorar propiedades en la producción de nanocompuestos.

#### Referencias

ANDRESEN, M.; et al. Propiedades y caracterización de microfibrillas hidrofobizadas celulosa. *Celulosa*, vol. 13, págs. 665–677, 2006.

ANGLE'S, MN; DUFRESNE, A. Nanocompuestos de almidón plastificado/fibras de tunicina. 1. Estructural Análisis. *Macromoléculas*, vol. 33, págs. 8344–8353, 1994.

BATTISTA, OA (1975). *Ciencia de los polímeros microcristalinos*. Nueva York: McGraw-Hill.

BRACELPA. Datos del sector – Marzo de 2013. Asociación Brasileña de Pulpa y Papel.

CARASCHI, JC; LEÃO, AL; CHAMMA, PVC Evaluación de paneles producidos a partir de Residuos sólidos para su aplicación en arquitectura. *Polymers*, vol. 19, págs. 47-53, 2009.

DANIEL, A., CAVAILLE, JY, & HELBERT, W. Nanocompuestos termoplásticos rellenos de trigo filamentos de celulosa de paja. *Polymer Composites*, 18, 198–210, 1985.

DEJARDÍN, A.; LAURÁNS, F.; ARNAUD, D.; BRETON, C.; PILATO, G.; LE PLE, GJ-C. Madera Formación en angiospermas. *Cuentas Rendus Biología*s. Francia, vol. 333, pág. 325–334, 2010.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, JL La forma y la distribución del tamaño



Año VII, vol. 1, 2026 | Envío: 17 de abril de 2026 | Aceptación: 20 de abril de 2026 | Publicación: 22 de abril de 2026

de nanopartículas cristalinas preparadas por hidrólisis ácida de celulosa nativa. *Biomacromoléculas*, vol. 9, págs. 57–65, 2008.

FENGEL, D.; WENEGER, G. *Química de la madera, ultraestructura, reacciones*, Berlín: Walter de Gruyter, 1989.

FRENCH, V.; et al. *Materiales nanocompuestos a partir de látex y microfibras de celulosa*. *Polymer for Tecnología Avanzada*, vol. 6, págs. 351-355, 1988.

HASSAN, CM; PEPPAS, NA *Estructura y aplicaciones de los hidrogeles de poli(alcohol vinílico) Producido mediante reticulación convencional o mediante métodos de congelación/descongelación*. *Biopolímero/PVA Hidrogeles/Aniónicos*. *Nanocompuestos poliméricos*, vol. 153, págs. 37–65, 2000.

IWAMOTO, S.; ABE, K.; YANO, H. *Comparación de las características de las microfibrillas de celulosa agregados de madera, paja de arroz y tubérculo de patata*. *Biomacromoléculas*, vol. 9, pág. 1022, 2007

KIMURA, S.; LAOSINCHAI, W.; ITOH, T.; CUI, X.; LINDER, CR; BROWN JR., R.M.

*Marcaje inmunogold de los complejos sintetizadores de celulosa terminales de roseta en la planta vascular*.

*Vigna angularis*, *La célula vegetal*, vol. 11, pág. 2075–2086, 1999.

KLEMM, M.; GAHLE, GC *Uso de fibras naturales en materiales compuestos para la industria automotriz alemana Producción desde 1999 hasta 2005*. Nova-Institut, 1988.

KRAUS, JE; LOURÓ, RP; ESTELITA, MEM; ARDUIN, M. *La célula vegetal*. En: GLORIA,

LICENCIADO EN LETRAS; GUERREIRO, SMC *Anatomía Vegetal*, Viçosa: UFV, 2006. p.31-86.

LEAO, AL; SARTOR, S.; CARASCHI, J. *Compuestos a base de fibras naturales: aspectos técnicos y sociales Problemas*. *Cristales moleculares y cristales líquidos*, vol. 448, págs. 161–177, 2005.

LEÃO, AL. *Producción de compuestos no estructurales a base de materiales lignocelulósicos*. 1997. p.147. Tesis. FCA-UNESP, Botucatu.

MOREIRA, JI; et al. *Extracción de celulosa y preparación de nanocelulosa a partir de fibras de sisal*.

*Celulosa*, vol. 15, págs. 149-159, 2009.

Norrahim, F. y Mohd Kasim, N. Azilah y Feizal, Victor y Ujang, Farhana y Janudin, Nurjahirah & Razak, Mas & Ahmad Shah, Noor Aisyah & Noor, Aminah & Jamal, Siti & Khim, Ong & Yunus,

Wan. (2021). *Nanocelulosa: El próximo material súper versátil para uso militar*. *Materiales Avances*. 2. 10.1039/D0MA01011A.

OLIVEIRA, FB; TEIXEIRA, EM; TEODORO, KBR; MARCONCINI, JM; MATTOSO, L.

*HC Obtención de nanofibras de celulosa a partir de fibras de sisal para su uso como refuerzo en matrices Biodegradable*. *Actas del X Congreso Brasileño de Polímeros*, octubre de 2009.

PÉREZ, DS; TAPIN-LINGUA, S; LAVALETTE, A; BARBOSA, T; GONZÁLEZ, I; SIQUEIRA,

G; BRAS, J; DUFRESNE, A. *Impacto de las preparaciones de celulosa micro/nanofibrilada en la*



Año VII, vol. 1, 2026 | Envío: 17 de abril de 2026 | Aceptación: 20 de abril de 2026 | Publicación: 22 de abril de 2026

Propiedades de refuerzo del papel y las películas compuestas. Tappi Nano, 2010.

PINHEIRO, IF; MORALES, AR; INNOCENTINI MEI, LH Blanqueamiento y mercerización de

Fibras de Munguba y su efecto en la estructura química, la cristalinidad y la morfología. Actas de la 12.<sup>a</sup>

Congreso Brasileño de Polímeros, 2013.

PINTO, RMP. Reciclaje y desarrollo sostenible en Brasil. 1.<sup>a</sup> ed. Belo Horizonte, MG: RECÓLEO - Recolección y Reciclaje de

Aceites Vegetales, 2003. Vol. I. 340 p.

SONESSO, MFC Obtención y caracterización de nanocristales de celulosa a partir de algodón crudo y

Pulpa kraft. Disertación. Florianópolis – UFSC. 111p. 2011.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. Preparación y propiedades de cristal líquido de esferas

Nanocristales de celulosa. Langmuir, vol. 24, págs. 5-8, 2011.

#### EXPRESIONES DE GRATITUD

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad Federal de Viçosa y al Profesor Emérito Jorge Luiz.

Colodette.