

NANO-COMPOSITES REFORZADOS CON MICROFIBRILLAS DE CELULOSA AISLADAS DE PAREDES CELULARES DEL RAQUIS DE BANANO

Nanocomposites reinforcement with cellulose microfibrils isolated from cell wall of banana rachis

RESUMEN

En este trabajo, se aislaron microfibrillas de celulosa (MFC) del raquis de banano empleando tratamiento químico con hidróxido de potasio al 5%. Estas fueron usadas como reforzantes del polipropileno, para elaborar nanocomposites por mezclado en vía líquida y compresión en caliente. Las microfibrillas fueron caracterizadas empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Empleando microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha establecido que los diámetros de las microfibrillas se encuentran entre 5 – 10 nm, los ensayos de tracción de los nanocomposites desarrollados reflejan incrementos en el desempeño mecánico debidos a la presencia de las microfibrillas aisladas.

PALABRAS CLAVES: Aislamiento, caracterización, microfibrillas de celulosa, morfología, nanocomposites, propiedades mecánicas, vía líquida.

ABSTRACT

In this work, cellulose microfibrils isolated (MFC) from banana rachis by chemical treatment with potassium hydroxide 5% have been obtained. Nanocomposites using a thermoplastic matrix as polypropylene have been developed. Nanocomposite processing where liquid mixing way combined with compression processing have been used. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) have been carried out to characterize cellulose microfibrils isolated. According with atomic force microscopy (AFM), the cellulose microfibrils isolated diameter is fixed between 5 – 10 nm. According with tensile testing, the mechanical behavior of nanocomposites is improved by cellulose microfibrils isolated.

KEYWORDS: Cellulose microfibrils, characterization, isolation, mechanical properties, liquid way, morphology, nanocomposites.

ADRIANA RESTREPO

Ingeniera Textil, Est. Doctorado
Docente Investigador
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
adriana.restrepo@upb.edu.co

ROBIN ZULUAGA

Ingeniero Agroindustrial,
Est. Doctorado
Docente Investigador
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
robin.zuluaga@upb.edu.co

CRISTINA CASTRO

Ingeniera Química, Est. Maestría
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
cristina.castro@upb.edu.co

NATALIA CORREA

Ingeniera Agroindustrial,
Est. Maestría
Docente Investigador
Grupo de Investigación y Desarrollo
Agroambiental
Universidad Nacional Abierta y a
Distancia, CEAD
natycorre30@gmail.com

JUAN VÉLEZ

Ingeniero Mecánico, Ph. D.
Docente Investigador
Grupo de Ciencia e Ingeniería de
Materiales
Universidad Nacional de Colombia,
Sede Medellín
jmvelez@unalmed.edu.co

PIEDAD GAÑÁN

Ingeniera Química, Ph. D.
Docente Investigador
Grupo de Investigación Sobre
Nuevos Materiales
Universidad Pontificia Bolivariana
piedad.ganan@upb.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El cultivo de banano es uno de los renglones más importantes en la agricultura colombiana, representando el 88 % de las exportaciones de frutas frescas del país en la última década [1]. Su cultivo ocupa un área cercana a las 400.000 hectáreas cuyo aprovechamiento genera grandes cantidades de residuos vegetales [2], entre los cuales se encuentra el raquis.

Estudios previos sobre la composición química del raquis de la planta de banano, reportan que el 51 % de su contenido es celulosa [3], lo que unido a la gran cantidad disponible de este residuo en los lugares de siembra y comercialización de la fruta, hacen de él una atractiva materia prima para la obtención de microfibrillas o nanofibras de celulosa (MFC) provenientes de las paredes celulares.

De otro lado, en las últimas décadas ha sido creciente el interés por encontrar métodos que permitan aislar las microfibrillas de fuentes celulósicas madereras [4], [5] y no madereras [6], [7], [8] con miras a emplearlas como reforzantes en sistemas poliméricos [9], [10], [11]. Este interés se sustenta en las importantes propiedades mecánicas de las microfibrillas de celulosa, similares a las de fibras sintéticas como las aramidas [12] y la gran área interfacial que se puede alcanzar con estas partículas [9].

Los procesos desarrollados para el aislamiento de las microfibrillas se realizan en medio acuoso, razón por la cual el estudio de su inclusión en matrices hidrosolubles ha sido extensivo [13], [14], [15],[16]; diferente panorama se observa para las matrices hidrófobas, para las cuales se han realizado una menor cantidad de estudios [17], [18], [19] y aun existen muchos aspectos metodológicos por resolver.

Entre las rutas para la fabricación de nanocomposites con matrices hidrófobas, se vienen estudiando alternativas que permitan ubicar las microfibrillas de celulosa en solventes compatibles con dichas matrices [20], también se emplean técnicas de secado a baja temperatura [21]. Con esto se pretende evitar la formación de redes celulósicas formadas por interacciones de puentes de hidrógeno; las cuales una vez formadas no es posible redispersarlas [22] e impiden la distribución uniforme del refuerzo en la matriz. Para la elaboración de los nanocomposites algunos autores emplean técnicas tradicionales de transformación de polímeros, como la extrusión [21] y la compresión en caliente [23], mientras otros emplean técnicas a escala de laboratorio como el *solvent casting* [24].

El objeto de este trabajo es una vez aisladas las microfibrillas de celulosa (MFC) de la pared celular del

raquis de banano, aprovecharlas para elaborar nanocomposites de matrices termoplásticas como el polipropileno. El aislamiento se realiza empleando tratamientos con KOH al 5 %; las MFC obtenidas se caracterizan por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA), de tal forma que sea posible establecer el efecto del tratamiento sobre la estructura inicial y predecir la influencia de su inclusión en el nanocomposite. La elaboración de éstos se lleva a cabo en vía líquida con un 1% de reforzante, para lo cual se realiza previamente intercambio de solventes, con el fin de llevar las MFC a un medio adecuado para el procesamiento del polipropileno como lo es el xilol, luego se realiza compresión en caliente para la conformación final del nanocomposite. La caracterización mecánica de los nanocomposites se realiza mediante ensayos de tracción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materias primas proceso de aislamiento

La materia prima usada para el aislamiento de las MFC corresponde a muestras de raquis de banano, definido como el eje central de la fruta en la planta. Éste es suministrado por las fincas productoras en Urabá (Colombia) y por las grandes distribuidoras en las zonas de abasto de la ciudad de Medellín (Colombia). Los raquis son lavados y mediante enriado biológico se aíslan los haces vasculares [25], para luego secar las muestras de partida a 105 °C durante 14 h. Los haces vasculares también pueden aislarse al someter el raquis a la acción mecánica de dos rodillos tangenciales, que al girar eliminan la humedad y colapsan la estructura vegetal. Debido a que los haces fibrosos obtenidos por ambas vías tienen baja influencia sobre las etapas siguientes, éstas son llevadas indistintamente a un molino de cuchillas y pasadas por malla 2 mm.

2.2 Aislamiento microfibrillas

La muestra en polvo del haz fibroso de raquis de banano se sumerge en una solución alcalina que contiene 5 % de hidróxido de potasio (KOH), agitando por 14 h a temperatura ambiente. El residuo insoluble es filtrado y lavado con abundante agua destilada hasta alcanzar pH neutro. El residuo fue tratado con una solución de clorito de sodio (NaClO₂) por 1 h a 70 °C. La muestra se deja enfriar y como en el paso anterior, se lava con abundante agua. Para garantizar que la mayor cantidad de hemicelulosas son removidas, se realiza un segundo tratamiento con hidróxido de potasio (KOH). Finalmente, para retirar trazas de minerales la muestra es tratada con ácido clorhídrico por 2 horas a 80 °C. Una descripción paso a paso del proceso es ilustra en la figura 1.

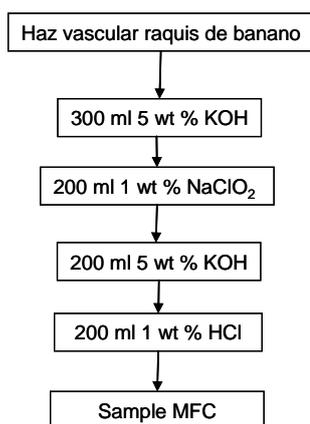


Figura 1. Proceso por etapas para el aislamiento de microfibrillas de celulosa de raquis de banano

2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR fueron realizados en un espectrofotómetro *Nicolet 460 ESP* en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , usando un disco de KBr que contiene 1 % de la muestra finamente cortada. Los espectros fueron tomados a una resolución de 4 cm^{-1} con un total de 20 barridos por muestra.

2.4 Análisis termogravimétrico – TGA

Los estudios termogravimétricos de las muestras tratadas y sin tratar fueron realizados usando un equipo *TA Instruments 1600 DTA*. Las pruebas fueron realizadas en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} hasta 800 °C .

2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido, *JEOL JSM 5910 LV*, para realizar observaciones de la sección transversales del haz vascular de raquis de banano. Las muestras son incluidas en parafina y cortadas en el micrótopo. La sección transversal del corte es cubierta con una capa delgada de oro en un sputter coater, mejorando así la conductividad eléctrica.

2.6 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Las imágenes de microscopia de fuerza atómica fueron obtenidas en un equipo *Nanoscope IIIa (Digital Instruments, Santa Barbara CA, USA)* con una cabeza multimodo. Para la preparación de las muestras, una gota de la suspensión tratada previamente por ultrasonido se depositó sobre una lámina de mica fresca y se almacenó toda la noche en una cápsula desecante.

2.7 Materiales para la elaboración de nanocomposites

El polipropileno (PP) homopolímero *02H84ND* con un MFI de 2,16 kg (evaluado a 230 °C) y fabricado por *PROFILCO Polipropilenos del Caribe*, ha sido utilizado como matriz. Para tal fin, es secado durante 24 h antes de su utilización. Xilol grado comercial producido por *JM Químicos* ha sido empleado.

2.8 Elaboración de nanocomposites.

Las MFC aisladas en medio acuoso se trasladan al xilol por medio de intercambio de solvente obteniendo dispersiones homogéneas en ambos medios tal como se aprecia en la figura 2. Las MFC en xilol se someten a sonicación durante una hora en un equipo *Transonic TI-H-5 ELMA*, utilizando una frecuencia de 25 kHz, con el fin de mejorar la dispersión y eliminar cualquier aglomerado que pueda formarse en el proceso de intercambio.

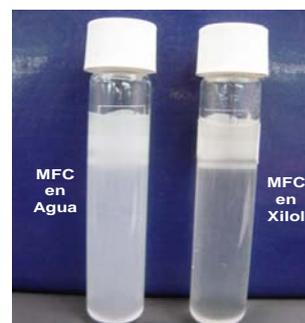


Figura 2. Dispersiones de las MFC en agua y en xilol

La mezcla MFC-Xilol, se calienta hasta 140 °C con agitación constante, se agrega el polipropileno (PP) seco, hasta alcanzar su total dilución y se mantiene en estas condiciones durante una hora. Se procede al vaciado en el molde para compresión, dejándolo a temperatura ambiente durante 24 h buscando evaporar la mayor cantidad de solvente. Se calienta en la prensa sin aplicar presión hasta asegurar que no queda solvente remanente, se realiza el prensado a 180 °C y 200 bar de presión durante 10 min, se enfría y se realiza el desmoldeo. Para la elaboración de la placa de PP sin reforzante se sigue el procedimiento antes descrito.

2.9 Ensayo de tracción

Para este ensayo se emplea una máquina universal de ensayos *Instron Serie 5582*. El ensayo fue realizado de acuerdo con la norma *ASTM D638*, empleando una velocidad de 50 mm/min y trabajando a una condición de 23 °C requerida para un apropiado desempeño de la prueba. Tanto muestras de nanocomposite como de matriz sin reforzante han sido evaluadas. Muestras tipo altera con una longitud de 150 mm fueron empleadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El raquis de banano es una estructura vegetal compuesta de haces formados por fibras elementales, de gran variabilidad en forma y tamaño, en las cuales puede apreciarse un lumen bien definido. Entre cada fibra elemental se encuentra la lámina media que actúa como ligante intercelular, uniendo las paredes de fibras elementales adyacentes [8], ver figura 3. Los componentes principales de las paredes son hemicelulosa, lignina y una red de largas cadenas de moléculas de celulosa llamadas microfibrillas, que a su vez están conformadas por microfibrillas de celulosa y que son las estructuras a aislar.

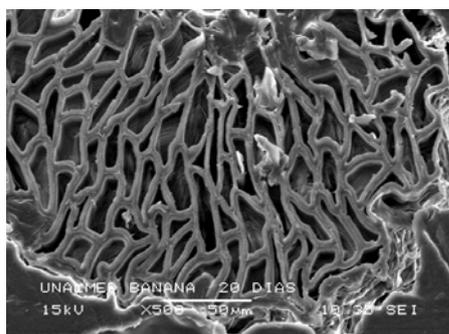


Figura 3. Micrografía SEM del haz vascular de raquis de banano

En la micrografía AFM, figura 4, se observan largas y esbeltas microfibrillas de celulosa aisladas bajo los procesos KOH-5 %, nótese que algunos haces persisten aún después del tratamiento alcalino, debido a la presencia de hemicelulosa residual no retirada. El diámetro promedio de las microfibrillas es de 5-10 nm y el haz de microfibrillas entre 50-60 nm [26]. Similares resultados han sido reportados en lino, rutabaga [11] y parénquima de papa [7].

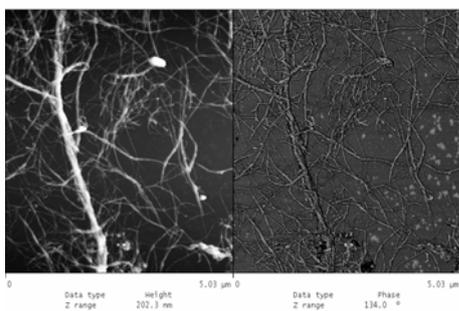


Figura 4. Micrografías AFM de microfibrillas de celulosa aisladas con KOH-5%

En la figura 5 se comparan espectros de FTIR del haz vascular sin tratamiento y de las microfibrillas de celulosa aisladas. Se aprecia que la cantidad de hemicelulosas y lignina disminuyeron, lo que se

evidencia por la disminución de la intensidad de bandas en la región de 1732 cm^{-1} , que son atribuidas a grupos éster urónico y acetilo de las hemicelulosas o de los enlaces éster de grupos carboxílicos de los ácidos ferúlico o p -cumárico de lignina. Es importante resaltar que bajo este tratamiento realizado en varias etapas, la banda a 1515 cm^{-1} , relacionada con vibraciones del anillo aromático, desaparece indicando que las muestras están libres de uniones de lignina.

En la tabla 1 son presentados los rangos de temperatura resultado del análisis de los termogramas TGA obtenidos del haz vascular sin tratamiento y de las muestras aisladas utilizando el método KOH-5%.

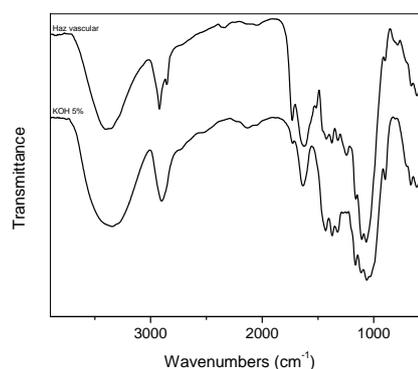


Figura 5. Espectros FTIR del haz vascular y de las microfibrillas aisladas bajo el tratamiento KOH-5%

En la tabla 1 se aprecia que la humedad fue removida alrededor de los 100 °C . El haz vascular y las microfibrillas aisladas bajo el tratamiento KOH 5 % comienzan a descomponerse entre 187 y 225 °C , respectivamente. Esta mayor estabilidad térmica, representada por un incremento en la temperatura a la cual inicia a degradarse en el caso de las microfibrillas de celulosa, está relacionada con la substancial eliminación de cadenas hemicelulósicas menos estables. De manera similar, un pico máximo de degradación a 340 °C en el haz vascular y 363 °C en la muestra aislada bajo el tratamiento KOH-5% están relacionadas con la mayor degradación de celulosa.

Temperatura (°C)		
Haz vascular	Muestra KOH-5%	Fenómeno Asociado
100	100	Humedad
187	225	Inicio de la degradación térmica
340	363	Temperatura máxima de degradación

Tabla 1. Principales temperaturas asociadas a fenómenos de degradación en el TGA

La curva esfuerzo vs deformación que se presenta en la figura 6, muestra la comparación en comportamiento mecánico a tracción de muestras de matriz de polipropileno sin reforzar y del nanocomposite con 1% en peso de MFC. Se aprecia el efecto reforzante de las MFC agregadas en poca cantidad. El composite reporta valores para el esfuerzo de rotura y el módulo de elasticidad superiores a los registrados para la matriz, cerca de 6% y 20 % respectivamente. La elongación a rotura decrece como sucede habitualmente al agregar este tipo de refuerzos en sistemas termoplásticos [22]. Debido a lo promisorio de estos resultados, se estima que otras proporciones MFC-PP pueden dar mejoras en las propiedades mecánicas más notorias, razón por la cual se continúa trabajando en este aspecto.

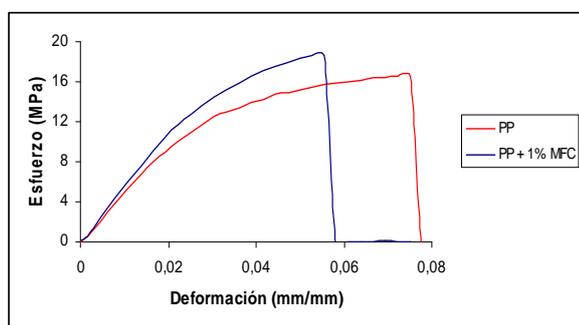


Figura 6. Curvas esfuerzo vs deformación del polipropileno y el nanocomposite con 1% de MFC

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta el aislamiento exitoso de microfibrillas de celulosa a partir de residuos agroindustriales tales como el raquis de banano y su incorporación como reforzantes de matrices termoplásticas hidrófobas como el polipropileno. De acuerdo con el análisis de partida, el raquis de banano es una estructura vegetal compuesta de haces fibrosos, lumen bien definido y gran variabilidad en su forma y tamaño que se constituye en una apropiada fuente de materia prima para obtener nanoreforzantes. Las microfibrillas aisladas en este caso tiene un diámetro promedio de 5-10 nm, y los resultados obtenidos indican que el tratamiento con KOH 5 % mejora la estabilidad térmica de las muestras pues permite un incremento en la temperatura a la cual inicia la degradación.

En cuanto a los nanocomposites elaborados, promisorios resultados fueron obtenidos debido a los incrementos de hasta el 20 % en propiedades mecánicas como el módulo de elasticidad, situación que abre un camino viable para la desarrollo de este tipo de materiales a partir de fuentes seguras y sostenibles de nanoreforzantes. De la mano las mejoras en el desempeño mecánico de los composites, la combinación de procedimientos empleados para su elaboración, que incluye el intercambio de solventes y la

mezcla en vía líquida, se consolidan como métodos adecuados para la elaboración de nanocomposites de matriz hidrófoba.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a COLCIENCIAS, por el apoyo financiero que hizo posible el desarrollo de este trabajo. También al Grupo de 'Materiales + Tecnología' de la Universidad del País Vasco UPV/ EHU, por su apoyo en la realización de las micrografías AFM.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. F. Espinal, H. C. Martínez, y C. Peña, "La cadena de banano en Colombia. Una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005". Bogotá. Rep. Téc. On line: <http://www.agrocadenas.gov.co>, Enero 2006.
- [2] P. Gañán, R. Zuluaga, A. Restrepo, J. M. Vélez, J. Labidi, and I. Mondragon, "Morphological features of fiber bundles from Musaceae maturate rachis". Submitted to: *Textile Research Journal*. 2007.
- [3] G. Quintana, J. Velásquez, J. Vélez, A. Restrepo, S. Betancourt, y P. Gañán, "Elaboración de tableros sin aglutinantes sintéticos: Influencia de las condiciones de proceso sobre la composición y el comportamiento físico". *En memorias. X Jornadas de Investigación. CIDI. UPB*. pp 338 – 349. Octubre 2005.
- [4] A. Chakraborty, M. Sain, and M. Kortschot. "Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing". *Holzforchung*, vol. 59, pp. 102–107, 2005.
- [5] H. Håkansson and P. Ahlgren. "Acid hydrolysis of some industrial pulps: effect of hydrolysis conditions and raw material". *Cellulose*, vol. 12, pp 177–183, 2005.
- [6] M. E. Malainine, A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Mahrouz, R. Vuong, and M. R. Vignon, "Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterization". *Carbohydrate Polymers*, vol. 51, pp 77-83, 2003.
- [7] A. Dufresne, D. Dupeyre, and M. R. Vignon. "Cellulose Microfibrils from Potato Tuber Cells: Processing and Characterization of Starch–Cellulose Microfibril Composites". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 76, pp 2080–2092, 2000.
- [8] P. Ganán, R. Zuluaga, A. Restrepo, J. Labidi, and I. Mondragón. "Plantain fibre bundles isolated from Colombian agro-industrial residues". *Bioresource*

Technology. Available on line at www.sciencedirect.com. 2007.

[9] M. A. Said, F. Alloin, and A. Dufresne. "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field". *Biomacromolecules*. 6, pp 612-626, 2005.

[10] M. M. de Souza and R. Borsali. "Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications". *Macromolecules*. Rapid Commun. 25, pp 771-787, 2004.

[11] A. Bhatnagar and M. Sain. "Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 24, No. 12, pp 1259 – 1268, 2005.

[12] A. Sčturcová, G.R. Davies and S. J. Eichhorn. "Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers". *Biomacromolecules*. Volume 6, Issue 2, pp 1055-1061, March 2005.

[13] W.Orts, J. Shey, S. Imam, G.Glenn, M. Guttman and J-F. Revol, "Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites". *Journal of polymers and the Environment*, Vol 3, n° 4, pp 301 -306, Oct 2005.

[14] Favier, V. Canova, G. Cavallié, J. Chanzy, H. Dufresne and A. Gauthier, C. "Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers". *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 6, pp 351 – 355, 1995.

[15] M. Matos, J.Y. Cavailié, A. Dufresne, J.F. Gérard, C. Graillat. "Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers". *Composite Interfaces*, 7 (2), pp. 117 – 131, 2000.

[16] P. Zimmermann, T. Pöhler, E. Schwaller. "Mechanical and morphological properties of cellulose fibril reinforced nanocomposites" *Advanced Engineering Materials*, 7 (12), pp. 1156-1161, 2005.

[17] N. Ljungberg, J.Y. Cavailié and L. Heux, "Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers". *Polymer* 47, pp 6285-6292, 2006.

[18] Yano, H. Sugiyama, J. Nakagaito, A. Nogi, M. Matsuura, T. Hikita and M. Handa, K. "Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers". *Advanced Materials*. 17, N° 2, pp 153 – 155, January 31, 2005.

[19] A. Nakagaito and H. Yano. "Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure" *Applied Physics A*, 80, pp 155-159, 2005.

[20] A. Boldizar, C. Klason, J. Kubát, P. Näslund and P. Sáha. "Prehydrolyzed Cellulose as reinforcing Filler for Thermoplastics". *International Journal of Polymeric Materials*., Vol. 11, pp 229 – 262, 1987.

[21] L.Petersson, I. Kvien, and K. Oksman. "Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials". *Composites Science and Technology*, 67 (11-12), pp. 2535-2544, 2007.

[22] M. Malainine, M. Mahrouz and A. Dufresne. "Thermoplastic nanocomposite based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell". *Composites Science and Technology*. 65, pp 1520 – 1526, 2005.

[23] S. Iwamoto, A. Nakagaito, H. Yano and M. Nogi. "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers". *Applied Physics A*, 81, pp 1109-1112, 2005.

[24] W. Gindl and J. Keckes. "Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose". *Composites Science and Technology*, Volume 64, Issue 15, pp 2407-2413, November 2004.

[25] P. Gañán, J. Cruz, S. Garbizu, A. Arbelaz and I. Mondragon "Pseudostem and rachis banana fibers from cultivation wastes: effect of treatments on physico-chemical behavior". *Journal of Applied Polymer Science*. 94, pp 1489-1495, 2004.

[26] R. Zuluaga, J-L Putaux, A. Restrepo, I. Mondragon and P. Gañán. "Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization", *Cellulose*, 2007. Available on line at: www.springerlink.com