

Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha[◇]

Obtaining nanocellulose from postharvest waste

Ricardo Hernández Pérez,* Alberto Álvarez Castillo,**
Alfredo Olarte Paredes,** Areli Marlen Salgado Delgado**

ABSTRACT: The main problem faced by agro-industrial waste is the lack of producer's environmental awareness, added to the few resources allocated to the development of new technologies and the poor government policies for the management of said waste. This generates point sources of atmospheric pollutants and makes us an accomplice to climate change due to the emission of greenhouse gases and short-lived climate pollutants, such as black carbon. In recent decades, there has been great interest in the discovery of a new world, nanoparticles and in particular nanocellulose. Some achievements are already visible and have multiple applications. However, although it is true that there are numerous advances in obtaining these nanomaterials from different types of natural fibers or post-harvest residues, research is still needed to achieve the feasibility of such technologies, mainly due to energy costs and production costs. This review provides a summary of various laboratory tests, which recognize the possibility of obtaining nanocellulose from waste postharvest by various methods, in order to arouse interest in improving logistics and process efficiency offered obtaining from different agroindustry waste.

KEYWORDS: nanotechnology, hydrolysis, cellulose, nanocrystals, nanoparticles, residues.

RESUMEN: El principal problema que enfrentan los residuos agroindustriales es la falta de conciencia ambiental de los productores, sumado a los pocos recursos destinados al desarrollo de nuevas tecnologías y las pobres políticas gubernamentales para el manejo de dichos residuos. Lo anterior genera fuentes puntuales de contaminantes atmosféricos y nos hace cómplices del cambio climático por la emisión de gases efecto invernadero y contaminantes climáticos de vida corta, como el carbono negro. En las últimas décadas, se ha puesto gran interés por el descubrimiento del nuevo mundo de las nanopartículas y en particular el de la nanocelulosa. Algunos logros, ya son visibles y tienen múltiples aplicaciones. Pero si bien es cierto que hay numerosos avances en la obtención de estas nanomaterias a partir de distintos tipos de fibras naturales o residuos postcosecha, aún falta investigación para lograr la factibilidad de tales tecnologías, principalmente por los gastos energéticos y los costos de producción. En esta revisión se ofrece un resumen de diversos ensayos de laboratorio que reconocen la posibilidad de obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha, mediante diversos métodos, con el fin de despertar el interés por perfeccionar la logística de las técnicas y la eficiencia de los procesos que se ofrecen a partir de diferentes residuos agroindustriales.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, hidrólisis, celulosa, nanocristales, nanopartículas, residuos.

Recibido: 10 de noviembre 2020. Aceptado: 10 de febrero 2021. Publicado: 25 de agosto 2021.

[◇] Agradecemos al Conacyt por la beca otorgada para la Estancia Postdoctoral a través del proyecto Ref. 6401/2020, y a la Dirección General del TNM / ITZacatepec, por el apoyo para la ejecución del proyecto.

*Tecnológico Nacional México. Estancia Académica Posdoctoral por México. Instituto Tecnológico de Zacatepec.

**Tecnológico Nacional México / Instituto Tecnológico de Zacatepec.

Autor de correspondencia: santaclara57@yahoo.es



Introducción

Resulta paradójico que las soluciones de futuro para el mundo, en lo que se refiere a la producción de los nuevos materiales que servirán de base a las infraestructuras tecnológicas y que regirán la vida de las generaciones venideras, no sean visibles para el ojo humano. En los materiales aparecen nuevas propiedades cuando llegan a la nanoescala, y son generalmente sorprendentes (Ecu-Red, 2015). Según Carchi (2014), los materiales nanométricos han despertado la curiosidad entre los científicos, debido a las magníficas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, entre otras, que poseen.

Dentro de esta relativamente nueva clase de materiales, la nanocelulosa ha sido un tema de gran interés debido a la variedad de características físicas y químicas que ofrece para estudio. Conocida como una nanofibra que puede obtenerse a partir de fibras de celulosa, aparece como un novedoso compuesto de relevancia potencial. Se encuentra formando parte de las paredes celulares en vegetales y de los subproductos agroindustriales (Beltramino, 2016). Se presenta en dos formas, cristalina o aleatoria.

La nanocelulosa llegó hace poco al grupo de los materiales de origen natural y es candidata a revolucionar la industria en las próximas décadas. Si hubiese que hacer un pódium de los materiales postulados para revolucionar la industria en los próximos años, seguramente este estaría ocupado por el grafeno, los nanotubos de carbono (que es en esencia lo mismo que el grafeno, es decir, átomos de carbono, pero organizados en cilindros en vez de en láminas) y la nanocelulosa. Las características únicas y los potenciales usos de la nanocelulosa maravillan a los científicos y los ingenieros, y los responsables de los procesos productivos están a la espera de que se logren producir con fiabilidad y eficiencia en cantidades industriales. Es un nanomaterial que posee una resistencia ocho veces mayor a la del acero, además de ser un material flexible, ligero, y un buen conductor de electricidad; presenta una gran estabilidad con respecto a los cambios de temperatura, es transparente y respetuosa con el medio ambiente (Prieto, 2013); se aplica como refuerzo y/o barrera de distintos polímeros, nanopapel, nanofiltros, implantes médicos, y en aplicaciones que necesiten de alta transparencia, baja expansión térmica y alta resistencia, asimismo, en cosméticos y productos farmacéuticos, películas y recubrimientos de barrera, tratamiento de aguas, electrónicos y más (Valencia Payán, 2015).

Este material libre y sostenible, posee características importantes: dimensionamiento a nano escala, características rígidas y estabilidad en medios ofensivos, temperaturas elevadas, superficialidad, cristalinidad y resistencia específica alta, esparcimiento térmico renovable bajo, patrón y bajo costo. Su complejidad dependerá de las características que presente la materia prima y las prácticas que se ejecuten para su obtención (Kaur *et al.*, 2018).

Durante un estudio realizado por el grupo de científicos de Malcom Brown, de la Universidad de Texas, se logró obtener volúmenes pequeños de nanocelu-

losa por medio de un alga que lo origina de forma natural, donde los nutrientes no son necesarios (Prieto, 2013). Esto se consiguió mediante la inserción de genes en el alga provenientes de la bacteria *Acetobacter xylinum* (bacteria típica utilizada en la obtención de vinagre) donde se reveló que por medio de este proceso se lograría la generación de volúmenes colosales de nanocelulosa con bajos precios de operación, debido a que en el ecosistema se puede encontrar fácilmente esta materia prima, abriendo la puerta a hallazgos de procesos en donde se utiliza la nanocelulosa como un ecológico y eficiente biocombustible, aparte de los procesos indicados anteriormente.

Se han conseguido también adelantos en la creación de nanocelulosa bacteriana mediante el uso de *Gluconacetobacter xylinus* (actualmente llamada *Komagataeibacter xylinus*). En la investigación realizada indican que la bacteria utilizada en la obtención de la nanocelulosa presenta una gran capacidad de producción de la misma. Además, mencionan que este material se puede aplicar en muchas áreas como, elaboración de películas comestibles para *packaging*, papeles de resistencias altas y en membranas acústicas (Cerrutti y Foresti, 2016).

Subproductos agrícolas

Los residuos agrícolas son aquellas partes derivadas del cultivo de diferentes especies vegetales, particularmente durante la cosecha, que no son destinadas al consumo. Se incluyen en esta categoría materiales como tallos, hojas, cáscaras, cortezas, vainas, semillas, rastrojos, entre otros, provenientes de cereales (arroz, maíz, trigo, cebada), café, cacao, té, frutas (banano, mango, coco, piña), legumbres (tomate, soya, frijol), algodón, y palma aceitera entre otros. (Singh *et al.*, 2012). Estos remanentes son producidos en millones de toneladas alrededor del mundo y representan una fuente de biomasa lignocelulósica abundante, barata y de fácil acceso. De estas enormes cantidades de residuos agrícolas, solamente una pequeña cantidad es empleada como alimento animal o combustible para hogares y una mayor porción es quemada en los campos creando un problema de contaminación ambiental (Kalia *et al.*, 2011).

Origen de los residuos agroindustriales

Los residuos agroindustriales son materiales que se pueden encontrar en estado sólido o líquido y que se derivan de un proceso de industrialización de un producto primario o del consumo directo del mismo, estos materiales ya no tienen utilidad alguna para el proceso que los genera, pero se han constituido en una fuente de estudio para el desarrollo de energías renovables por lo cual ganan valor económico y se crea conciencia social. El principal problema enfrentado por la generación de residuos agroindustriales es la falta de conciencia ambiental de las empresas que los generan, a esto se suman los pocos recursos destinados a la I+D, a la falta de tecnología y las pobres políticas del gobierno en cuanto al manejo de dichos residuos (Vargas y Pérez, 2018).

Las características de los desechos agroindustriales son a menudo variadas y en gran medida dependen de los productos de donde se desprenden y de los procesos industriales de los cuales son generados, sin embargo, la mayoría de residuos agroindustriales comparten la misma composición de materia orgánica, aunque puede diferir en los porcentajes. La materia orgánica de estos residuos está constituida principalmente por celulosa, lignina, hemicelulosa y pectina. A menudo se los denomina “residuos orgánicos” por estar constituidos principalmente de materia orgánica (Mejías *et al.*, 2016).

Para concebir una idea sobre la cantidad de desechos agroindustriales que se derivan de los procesos de varias industrias a nivel mundial se muestran los siguientes valores: la industria cervecera utiliza en su proceso apenas un 8% del grano de cebada, el 92% sobrante es desechado como residuo; la industria que elabora aceite de palma solo utiliza el 9% de la pepa, el 91% restante es desechado; la industria del café solo utiliza el 9.5% y el 90.5% sobrante corresponde a residuo, en la industria papelera se utiliza menos del 30% y lo que resta corresponde a residuos (Cury *et al.*, 2017)

La quema de residuos agrícolas es una práctica tradicional muy común en México para eliminar residuos no deseados de cosechas de maíz, frijol, trigo, arroz entre otros cultivos. También se queman ramas y malezas en huertos de árboles frutales, nogales y viñedos. Desafortunadamente, en ese proceso también puede producirse la quema de costales y plásticos usados en invernaderos y zanjas, costales de insecticida y fertilizantes, papel y plásticos para protección (utilizados, por ejemplo, en los cultivos de plátanos y dátiles) y bandejas de secado, entre otros, mezclados con residuos de cultivos, lo que contribuye aún más a la contaminación (Galeana, 2017).

Se estima que la quema de biomasa, como madera, hojas, árboles y pastos incluidos los residuos agrícolas, produce 40% del dióxido de carbono (CO₂), 32% del monóxido de carbono (CO), 20% de materia particulada o partículas de materia suspendidas (PS) y 50% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) emitidos al ambiente a escala mundial. Las quemas de residuos agrícolas son muy utilizadas a pesar de no tratarse de un manejo ambientalmente aceptable (Lemieux, 2004).

Además, desde el punto de vista de la salud pública, resultan preocupantes por una serie de razones:

- El humo de las quemas agrícolas se libera a nivel o muy cerca del suelo en áreas generalmente pobladas, lo cual conlleva una exposición a los contaminantes directa y elevada de la población aledaña.
- Estas quemas se realizan generalmente por etapas, en temporadas específicas del año, y pueden dar lugar a concentraciones muy elevadas de contaminantes.
- Son fuentes no puntuales de contaminantes atmosféricos y se realizan en áreas muy extensas, por lo que resulta difícil medir y regular

este tipo de emisiones. Las condiciones de la combustión y los combustibles varían e incluyen la posible presencia de plaguicidas.

- Contribuyen al cambio climático, pues entre los compuestos emitidos se encuentran gases de efecto invernadero y contaminantes climáticos de vida corta, como el carbono negro.
- Afecta la visibilidad en zonas y carreteras aledañas.
- Además, en estos procesos de combustión incompletos se producen dioxinas, contaminantes altamente tóxicos y cancerígenos (Galeana, 2017).

Como se muestra en la tabla 1, cada fibra proveniente de una fuente o materia prima de residuos postcosecha, tiene un porcentaje diferente de celulosa, hemicelulosa, lignina y cera, que evidentemente constituyen la base de los trabajos posteriores de obtención de nanocelulosa, independientemente del procedimiento que sea usado (Sánchez, 2015). Este mismo autor planteó que, de las cinco biomásas estudiadas, la cascarilla de soya, el residuo de cartón y la cáscara de cacahuete son las que presentaron una mayor viabilidad para la producción de nanopartículas de celulosa, al contener 49.59, 44.52 y 32.80% de celulosa, respectivamente; mientras que las muestras de residuo de maíz y salvado de trigo contienen 12.68 y 12.01% de celulosa, respectivamente. El análisis de fibra muestra que la biomasa de mayor porcentaje es la cascarilla de soya con un 49.52% de celulosa, coincidiendo con lo reportado por Flauzino *et al.* (2013).

En teoría, según fuentes bibliográficas como Santos y Silva (2019), casi cualquier planta o residuo con características fibrosas pueden ser utilizadas para la producción de fibras de origen no maderero, pero son tres los tipos de fibras mayormente utilizadas; fibras originarias de plantas anuales: lino, yute y abacá; residuos agrícolas: cascarilla de arroz, paja de trigo, maíz, bagazo de caña y sisal; residuos procedentes de hierba silvestre como pastos. Pero según Cury *et al.* (2017), la mayor disponibilidad de fibras naturales se encuentra en residuos agroindustriales como paja de cereales, tallos de maíz, sorgo y caña de azúcar.

Por lo anterior, resulta evidente que la celulosa es el principal componente de las paredes celulares de los árboles y las plantas. Es una fibra vegetal similar a un cabello humano, cuya longitud y espesor varía según el tipo de árbol o planta, como el algodón, el lino, el sisal y las hojas de piña, entre muchos otros. También es conocida como un polímero natural, generado por el proceso de fotosíntesis. Un método no convencional (ASAM) para su obtención consiste en la aplicación de un pretratamiento mecánico (desmedulado), prehidrólisis ácida H_2SO_4 al 0.5%, seguido de la solución ASAM (sosa-antraquinona-metanol, 0.1%:20%:20%) y finalmente blanqueamiento. Diámetros promedio ($2.83 \pm 0.78 \mu m$), para celulosa a partir de coronas de piña, según Ramírez *et al.* (2018).

Tabla 1. Comparación del porcentaje de celulosa, lignina, hemicelulosa y sílice en diferentes tipos de fibras utilizadas en ensayos de laboratorio.

Tipo de fibra	Celulosa (%)	Lignina (%)	Hemicelulosas (%)	Sílice (%)	Referencia*
Fibras de paja					
Cascarilla de arroz	28-36	12-16	31.6	9-14	Santos y Silva (2019), Peñaranda et al. (2017)
Paja de arroz	35.62	15.38	11.96		Carroll y Somerville (2009)
Paja de trigo	29-39.04	5.71-21	20.9-32	3-7	Araya (2016), Carroll y Somerville (2009), Liu et al. (2017)
Salvado de trigo	12.01	2.20	12.84	-	Sánchez (2015)
Fibras de caña					
Caña de azúcar	32-44	19-24	27-32	0.7-3.5	Araya (2016)
Bagazo	39.01-55.2	23.0-25.3	27.08-16.8	-	Araya (2016), Carroll y Somerville (2009)
Fibras de musa					
Banana	63-64	5	19	0	Maurat (2014)
Fibra textil					
Algodón	85-90	0	5.7	-	Wang et al. (2017), Soni et al. (2015)
Fique	61-73	5-14	-	-	Ramírez y Muños (2106)
Fibras de madera					
Coníferas	40-45	26-34	-	-	Peñaranda et al. (2017)
Fronzosas	38-49	23-30	-	-	Peñaranda et al. (2017)
Bambú	40-55	15-32.2	18-20.8	-	Zakikhani et al. (2014), Nechyporchuk et al. (2016), Wang et al. (2008)
Otras sp.veg					
Esparto	35.4	14.9	28.5	-	Valadez-Gonzalez et al. (1999), Hattallia et al. (2002), Hoareau et al. (2004)
Palma de aceite	65	29	-	-	Haafiz et al. (2013)
Piña	81	12.7	-	-	Valadez-Gonzalez et al. (1999), Hattallia et al. (2002), Hoareau et al. (2004)
Cáñamo	68	10	15	-	Valadez-Gonzalez et al. (1999), Hattallia et al. (2002), Hoareau et al. (2004)
Lino	71	2.2	18.6-20.6	-	Valadez-Gonzalez et al. (1999), Hattallia et al. (2002), Hoareau et al. (2004)
Fibras de coco	28.72	40.25	10.56		An et al. (2020)
Eucalipto	48.07	26.9	16.76		Carroll y Somerville (2009)
Álamo	48.9	27.7	17.3		Carroll y Somerville (2009)
Biomasas en base seca					
Cáscara de cacahuete	32.8	38.93	5.07	-	Sánchez (2015)
Cascarilla de soya	49.52	4.97	13.76	-	Sánchez (2015)
Residuo de cartón	44.52	23.36	2.46	-	Sánchez (2015)
Residuo de maíz	37.6-12.68	18.5-1.31	22.6-9.09	-	Sánchez (2015), Carroll y Somerville (2009)

Fuente: Elaboración de los autores a partir de las referencias señaladas.

Tipos de nanocelulosas

La nanocelulosa se puede describir como un material de celulosa, que tiene al menos una de sus dimensiones en un rango nano ($10^{-9}\text{m} = 1\text{nm}$) (Ramírez *et al.* 2018; Asim, 2018) y se conoce comúnmente en varias terminologías como cristalitos, nanocristales, *whiskers* de celulosa, nanofibrillas y nanofibras (Chareau *et al.*, 2013).

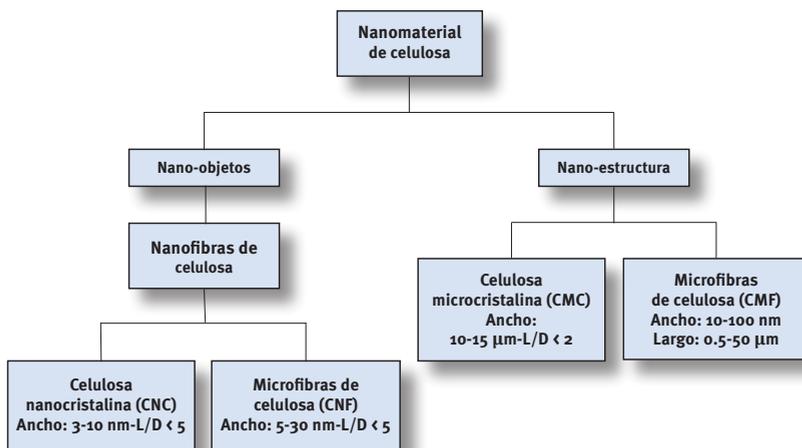
La celulosa se clasifica en cuatro tipos diferentes de polimorfos, celulosa I, II, III y IV (Mishra *et al.*, 2018). Es un polímero sostenible, renovable, no tóxico, biocompatible, rentable y biodegradable (Ghanbarian *et al.*, 2017). En su forma de tamaño nanométrico, posee propiedades químicas y físicas únicas, tales como una gran superficie, alta resistencia, grupos hidroxilo ricos para modificación, rigidez y estabilidad (Li *et al.*, 2017).

Diferentes terminologías se han ido utilizando a lo largo del tiempo para los diferentes tipos de NC, pero en el año 2011 la Asociación Técnica de la Pulpa y de la Industria del Papel (TAPPI) propuso unos términos estándares y sus respectivas definiciones para celulosa nanométrica. Se puede observar la clasificación efectuada por la TAPPI en la figura 1.

Celulosa tipo I. Se conoce como celulosa nativa pues se la localiza en la naturaleza, esta celulosa es una especie de mezcla entre celulosas que se encuentran en algas y bacterias y de las celulosas encontradas en plantas (Sun, 2010).

Celulosa tipo II. Se obtiene por medio del sometimiento de la celulosa de primer tipo a un tratamiento con hidróxido de sodio acuoso. La diferencia entre el primer y segundo tipo de celulosa radica en la manera como están organizados sus átomos ya que el segundo tipo de celulosa posee sus átomos

Figura 1. Clasificación de nanomateriales de celulosa.



Fuente: Muñoz (2018).

dispuestos en forma antiparalela contrario al primer tipo de celulosa en la cual los átomos se encuentran dispuestos en forma paralela (Aulin *et al.*, 2009).

Celulosa tipo III. Nace del sometimiento de la celulosa ya sea del primer o segundo tipo a la acción del amoniaco líquido o de algún tipo de amina.

Celulosa tipo IV. Para la obtención del cuarto tipo de celulosa se debe tratar la celulosa con glicerol a elevadas temperaturas (O'Sullivan, 1997).

La nanocelulosa se obtiene a partir de fuentes renovables como son los residuos agroindustriales es un material que por el aspecto y rigidez que posee ha sido objeto de estudio para la elaboración de nanocompuestos cuyas propiedades mecánicas han mejorado con respecto al material original. Esta nanocelulosa se obtiene principalmente por dos medios el primero es mediante hidrólisis ácida de la celulosa para lo cual, en general se utiliza un tipo de ácido fuerte como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el segundo medio de obtención es a través de la utilización de bacterias, para este último método se utilizan enzimas para realizar hidrólisis enzimáticas (Nascimento *et al.*, 2018).

La nanocelulosa se ha utilizado para elaborar materiales de singulares características, este nanocompuesto puede ser utilizado como refuerzo mecánico, y también como espesante, actúa como estabilizador en emulsiones, se presenta en forma de hidrogel y aerogel, en la industria farmacéutica y automotriz (Abitbol *et al.*, 2016).

Descomposición de celulosa a nanocelulosa

La microfibrilla de celulosa está constituida de una parte amorfa y otra cristalina estas están distribuidas de forma aleatoria en la estructura de la microfibrilla, la región amorfa de la microfibrilla se encuentra en desorden dentro de la estructura por esta razón es de fácil rompimiento ante un ataque con ácido o enzimas, la región cristalina se encuentra muy cohesionada por enlaces de puentes de hidrógeno, por lo que su separación se torna más compleja. Uno de los mecanismos más utilizados para la obtención de la nanocelulosa es la oxidación de la celulosa mediante hidrólisis ácida que consiste básicamente en romper los enlaces glicosídicos de la misma. A menudo la hidrólisis ácida se lleva a cabo empleando ácido mineral, el más común el H_2SO_4 (50-72%). La pureza de la nanocelulosa obtenida depende en gran medida del tipo de ácido empleado para su obtención, del tiempo de reacción, la procedencia de la celulosa empleada para realizar la reacción y de la temperatura que se emplee para llevar a cabo la hidrólisis ácida (Lee *et al.*, 2014).

Cuando se lleva a cabo la hidrólisis ácida de la celulosa, además del rompimiento de las regiones amorfas y cristalinas se genera un proceso de esterificación por parte de los grupos hidroxilos con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) lo cual conlleva a la producción de sulfato de celulosa causando una sobrecarga negativa en la superficie de los nanocristales. El control omniónico de las fuerzas interpelantes de las capas electrónicas es el medio por el cual las sus-

pensiones coloides de los cristales llegan a estabilizarse. No obstante, la nanocelulosa obtenida puede sufrir modificaciones químicas por el grupo de ésteres de sulfato con lo que su funcionalidad podría sufrir alteraciones (Brinchi *et al.*, 2013).

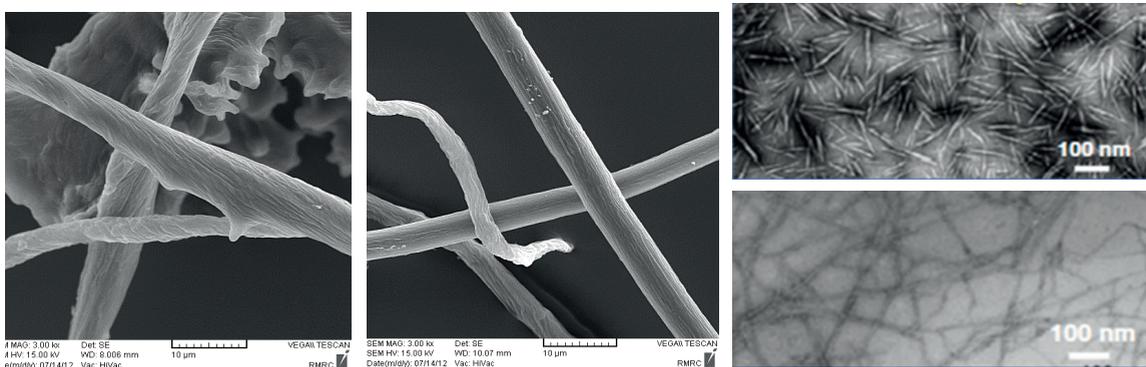
Morfológicamente, la nanocelulosa muestra una gran diversidad desde estructuras en forma de varilla hasta estructuras en forma de cinta con un ancho que varía de 3 a 50 nm y una longitud que varía de 50 a 1000 nm ($10^{-9}\text{m} = 1\text{nm}$). Esta diversidad morfológica de la nanocelulosa se debe a la diferencia en sus fuentes celulósicas y métodos de preparación (Nechyporchuk *et al.*, 2016; Kaushik y Moores, 2016; Habibi, 2014; Deepa *et al.*, 2011). Hay métodos que se utilizan con frecuencia para la preparación de nanocelulosa a partir de biomasa celulósica. Hay los que realizan la simplificación de los materiales celulósicos complejos, mediante pretratamientos químicos seguidos del tratamiento mecánico se conocen como “enfoque de arriba hacia abajo” (*top down approach*). Estos han sido los más importantes métodos de preparación de nanocelulosa a partir de complejos lignocelulósicos y han sido muy explotados (Mucelli *et al.*, 2017; Bettaieb *et al.*, 2015; Chirayil *et al.*, 2014).

En la figura 2 se muestran las imágenes tomadas al microscopio electrónico, con diferentes tamaños y formas de nanocelulosa, obtenidos después de haber procesados muestras de cáscara de arroz y paja de arroz, mediante procesos químicos y mecánicos.

Obtención de nanopartículas de celulosa

Según Li *et al.* (2013), la obtención de nanopartículas de celulosa se clasifica en dos categorías generales: *top-bottom* y *bottom-up*. La primera se obtiene de diferentes fuentes e incluye métodos mecánicos y/o métodos químicos y bioquí-

Figura 2. Imágenes al microscopio electrónico que muestran las diferencias estructurales de tipos de nanocelulosa obtenidas, con tratamientos químico-mecánicos. Distribución de tamaño de la nanocelulosa producida a partir de cáscara de arroz y paja de arroz, con promedio entre 30-35 nm.



Fuente: Muñoz (2018).

micos. En la segunda se ensamblan las nanoestructuras de celulosa desde las moléculas de celulosa y utiliza procesos de biosíntesis. Los procesos y métodos de producción de nanopartículas de celulosa que son utilizados hoy en día son mecánicos, biológicos y químicos, así como una combinación de estos (Kim *et al.*, 2013).

Procedimientos mecánicos

Los procesos mecánicos para la producción de nanopartículas de celulosa se pueden dividir en refinación y homogeneización a alta presión, molienda, trituración a bajas temperaturas (*cryocrushing*) y ultrasonido (Abdul *et al.*, 2012).

a) *Proceso de obtención de la celulosa por refinación.* En la refinación, la suspensión de fibras diluidas se hace pasar por un hueco entre el extractor y un motor de discos equipados con ranuras y barras, en la cual la pulpa se expone a tensiones cíclicas secuenciales. Este proceso mecánico puede causar alteraciones irreversibles en las fibras celulósicas e incrementar sus potenciales de unión (Nakagaito y Yano, 2004).

b) *La homogeneización a alta presión.* Este proceso se basa en pasar la suspensión de celulosa a alta presión en un recipiente a través de una pequeña boquilla; la alta velocidad, la presión, así como el impacto y las fuerzas de cizallamiento en el fluido disminuyen el tamaño de las fibras a tamaño nanométrico (Frone *et al.*, 2011). Este proceso se considera eficiente para la refinación de fibras celulósicas y simple, por el hecho de no utilizar disolventes orgánicos (Keerati y Corredig, 2009). Cuando la suspensión de fibras de las pulpas celulósicas es homogeneizada, el procedimiento se repite varias veces para incrementar el grado de fibrilación aumentando la demanda de energía, pudiendo alcanzar 30,000 kWh/t (Siró y Plackett, 2010).

c) *Producción de nanocelulosa por molienda.* Otra forma de producción de celulosa en tamaño nanométrico es por molienda. En equipos de molienda, existe una piedra estática y otra afilada rotando (~1500 rpm) y la pasta de pulpa pasa entre estas dos piedras. Este procedimiento rompe los enlaces de hidrógeno por la fuerza de corte e individualiza las fibras a escala nanométrica. La molienda utiliza mucha energía y la relación entre consumo de energía y tiempo de fibrilación es una función de la cristalinidad (Abdul *et al.*, 2012).

d) *Trituración a bajas temperaturas (cryocrushing).* Este método (ultracongelación) consiste en que las fibras celulósicas hinchadas se sumergen en nitrógeno líquido y posteriormente se trituran con mortero y navaja (Frone *et al.*, 2011). Al aplicar fuerzas de alto impacto a la fibra celulósica congelada se rompe la pared celular por la presión ejercida por los cristales de hielo, liberando las microfibrillas (Wang y Sain, 2007). Es un método raramente usado (Lavoine *et al.*, 2012), ya que las fibras trituradas a bajas temperaturas se dispersan en agua usando un desintegrador (Janardhnan y Sain, 2007). Durante el proceso de ultrasonido las moléculas absorben energía ultrasónica y se pro-

duce una fuerte oscilación mecánica con olas de alta intensidad que consisten en la formación, expansión e implosión de burbujas microscópicas de gas que aísla las fibras de celulosa (Abdul *et al.*, 2012). Este procedimiento induce cambios estructurales en la biomasa dependiendo de la energía del ultrasonido y la duración del mismo, además de ser un proceso intensivo de energía (Rehman *et al.*, 2013), ya que el ultrasonido puede ejercer presión extrema y variaciones de temperatura (Wang *et al.*, 2012).

Según Henriksson *et al.*, (2007), los métodos mecánicos tienden a dañar la estructura de la celulosa al reducir la masa molar y el grado de cristalinidad, además de desintegrar parcialmente la fibra siendo un método no efectivo al no alcanzar la escala nanométrica. El mayor obstáculo de estos procedimientos de obtención de nanopartículas de celulosa es el alto consumo de energía, que normalmente implica valores entre 20,000 y 30,000 kWh/ton (Siró y Plackett, 2010), además de disminuir el rendimiento y longitud de las nanopartículas de celulosa (Abdul *et al.*, 2012).

Procedimientos biológicos

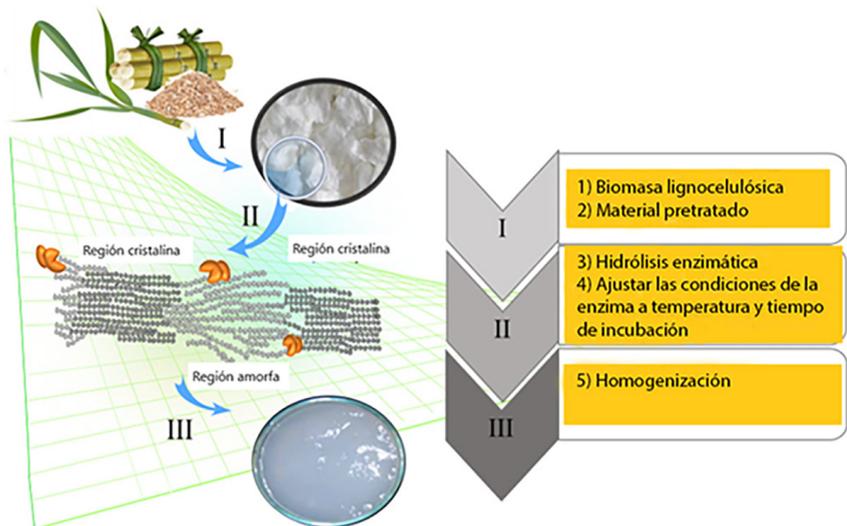
La hidrólisis enzimática se ha utilizado para la producción de nanopartículas de celulosa con un bajo consumo de energía (Paakko *et al.*, 2007). Este procedimiento tiene como resultado nanofibras cristalinas enlazadas con la fase amorfa (De Campos *et al.*, 2013). Muchos estudios se realizan en pulpas blanqueadas y se hidrolizan con enzimas; siendo las celulasas las más utilizadas. Normalmente los procedimientos biológicos se combinan con procedimientos mecánicos para incrementar la accesibilidad de las fibras (Rebouillat y Pla, 2013). Los cambios estructurales a escala nanométrica que tienen lugar en la biomasa durante la hidrólisis enzimática tienen un fuerte impacto en la accesibilidad y, por consiguiente, en la digestibilidad de la celulosa por la enzima, ya que el tamaño y la forma en las fibrillas, así como el área de superficie disponible se altera continuamente por la acción de las enzimas (Penttilä *et al.*, 2013).

La figura 3 muestra, de forma simplificada, los principales procedimientos que permiten la producción de nanocelulosa mediante hidrólisis con enzimas (Ribeiro *et al.*, 2019).

La primera etapa (I), consiste en el pretratamiento de biomasa lignocelulósica. El objetivo de este pretratamiento aplicado en lignocelulosa es romper la interconexión estructural de su composición. Esta exposición eleva la superficie área de los polímeros y facilita la eficacia del tratamiento enzimático (Kumar *et al.*, 2009). Las principales técnicas aplicadas como pretratamiento son los procesos mecánicos combinados con un proceso de lavado (Henriksson *et al.* 2007; Teixeira *et al.* 2015; Camargo *et al.* 2016).

El segundo paso (II) consiste en la hidrólisis enzimática controlada de muestras de fibra y es el paso principal para la producción de nanocelulosa. En esta fase, el material pretratado se solubiliza en la solución tampón con un cóctel enzimático. El cóctel enzimático tiene la función de romper el polímero

Figura 3. Diagrama de producción de nanocelulosa mediante hidrólisis enzimática.



Fuente: Muñoz (2018).

de la celulosa en polímeros más pequeños. Las endoglucanasas tienen una relativa actividad moderada, que es adecuada para la hidrólisis de regiones de celulosa amorfa sin hidrólisis completa para la glucosa, pero conservando el dominio de celulosa cristalina en consecuencia (Bhat *et al.* 1997; Barcelos *et al.* 2015). El búfer agregado asegura una más constante actividad enzimática. El rango de pH que se utiliza varía de 4 a 7, según la literatura (Song *et al.* 2104; Henriksson *et al.* 2007; Tsukamoto *et al.* 2013; Filson *et al.* 2009; Camargo *et al.* 2016; Martelli *et al.* 2016). Los reactivos se mezclan de forma constante, generalmente a temperatura constante: rango de 45 a 50 °C. El tiempo de mezcla, puede oscilar entre 1 a 72 h. Esta discrepancia de tiempo probablemente se deba a los diferentes tipos y condiciones de los materiales lignocelulósicos, la mezcla velocidad, los distintos cócteles enzimáticos y el pH, que son presentados en la literatura. Todas estas variaciones dan como resultado diferentes tiempos que permiten hidrolizar el material para obtener nanocelulosa (Lee *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2104; Tsukamoto *et al.*, 2013; Filson *et al.*, 2009; Camargo *et al.*, 2016; Martelli *et al.*, 2016).

Finalmente, el tercer paso (III) es el proceso de homogeneización del material tratado enzimáticamente mediante un simple lavado, suspensión, u homogeneización mecánica. Estos procedimientos finales permitir la producción de nanocelulosa con homogeneidad y consistencia (Lee *et al.*, 2014; Henriksson *et al.*, 2007; Tsukamoto *et al.*, 2013; Filson *et al.*, 2009; Martelli *et al.*, 2016).

Procedimientos químicos

El método más ampliamente utilizado y más conocido es la hidrólisis ácida. Este proceso rompe las partes desordenadas y amorfas de la celulosa, liberando solamente cristales bien definidos (Flauzino *et al.*, 2013). Rånby (1951) es considerado el pionero en la producción de suspensiones coloidales de celulosa cristalina mediante hidrólisis ácida controlada con ácido sulfúrico en fibras de celulosa. Las nanopartículas de celulosa producidas con hidrólisis ácida son estructuras de celulosa que se obtienen bajo condiciones controladas de temperatura, agitación y tiempo (Lavoine *et al.*, 2012). Dependiendo de la fuente, las nanopartículas de celulosa tienen una variedad de aspecto (L/d, siendo L la longitud y d el diámetro), y van de 1 a 100 nm (Azizi y Alloin, 2005). Los pasos generales para obtener nanopartículas de celulosa mediante hidrólisis ácida según Brinchi *et al.* (2013) son los siguientes: 1. Hidrólisis con ácido fuerte al material puro de celulosa controlando estrictamente la temperatura, tiempo, agitación y otras condiciones (naturaleza y concentración del ácido). 2. Dilución con agua para detener la reacción y repetir el lavado con centrifugación. 3. Diálisis con agua destilada para remover todas las moléculas de ácido. 4. Tratamiento mecánico, usualmente sonicación para dispersar las nanopartículas de celulosa como una suspensión estable. 5. Secado de la suspensión para producir nanopartículas de celulosa sólidas.

Dong *et al.* (1998) fueron de los primeros investigadores en estudiar el efecto de las condiciones de la hidrólisis en las propiedades de las nanopartículas obtenidas, probando que con tiempos muy grandes se obtienen monocristales pequeños y se incrementa la carga superficial. Beck-Candanedo *et al.* (2005) explican que el tiempo de reacción es el parámetro más importante a considerar en la hidrólisis ácida, se indicó que los tiempos de reacción demasiado largos pueden digerir completamente la celulosa produciendo moléculas de azúcar; por el contrario, los tiempos de reacción cortos producen grandes fibras no dispersadas y agregados. La hidrólisis ácida puede llevarse a cabo con ácidos fuertes, como H_2SO_4 y HCl, a temperaturas no tan elevadas; obteniendo nanopartículas de celulosa con una baja capacidad de resistir temperaturas muy altas (Rosa *et al.*, 2010). En 1998, Araki *et al.* (1998) compararon el efecto de usar ácido sulfúrico o ácido clorhídrico para producir suspensiones estables de nanocristales de celulosa. Explicaron que el ácido sulfúrico proporciona suspensiones acuosas más estables que el ácido clorhídrico. Angellier *et al.* (2005) informaron que el ácido sulfúrico no solo reduce la posibilidad de aglomeración de nanocristales, sino también limita su floculación en medio acuoso. En 2006, Bondeson *et al.* (2006) estudiaron las condiciones óptimas de la hidrólisis ácida y determinaron que con una concentración de 63.5% (w/w) de ácido sulfúrico y un tiempo de reacción de 130 min, se produce celulosa microcristalina con una longitud de 200 a 400 nm, un ancho no mayor a 10 nm y un rendimiento mayor al 30% del peso inicial. Wang *et al.* (2012) mencionan que el utilizar ácido sulfúrico fuerte, aproximadamente

64% (w/w) produce suspensiones estables de nanopartículas de celulosa, reduce el tiempo de reacción a un par de horas a temperaturas entre 45-50 °C, teniendo un rendimiento mayor a 47%. Utilizar ácido concentrado fuerte como el sulfúrico tiene grandes inconvenientes como ser extremadamente corrosivo y oxidante, y peligroso para el personal que lo maneja y el medio ambiente (Brinchi *et al.* 2013). Durante la hidrólisis ácida hay un grado de injerto del grupo sulfato sobre la superficie de las nanopartículas de celulosa (Revol *et al.* 1992), que compromete la termoestabilidad de las mismas (Roman y Winter, 2004), Brinchi *et al.* 2013), señalaron que es necesario una procedimiento fiable para la producción de nanopartículas de celulosa con tamaño uniforme mediante hidrólisis ácida; además, se ha reportado el uso de pasos adicionales (filtración, centrifugación diferencial o ultracentrifugación) para reducir la polidispersión de las nanopartículas. Abraham *et al.*, (2011) encontraron evidencia de que la hidrólisis ácida genera residuos tóxicos, al contener azúcares en forma monomérica y oligomérica con ácido sulfúrico residual; asimismo, el costo del proceso es elevado debido a que el equipo utilizado debe ser resistente a la corrosión.

Se ha propuesto un nuevo proceso para obtener nanopartículas de celulosa basado en la reacción TEMPO (Siqueira *et al.*, 2010). Saito *et al.* (2006) introdujeron la oxidación de celulosa aplicando 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl (TEMPO). Este método explica que los materiales celulósicos crudos se procesan mediante unas tijeras químicas nanométricas para obtener celulosa microfibrilada (Brinchi *et al.*, 2013). El principio básico de este método consiste en la oxidación de las fibras de celulosa por NaClO en presencia del catalizador TEMPO y NaBr a pH 10 – 11 a temperatura ambiente (Lavoine *et al.*, 2012). Este método deja accesibles los hidroxilos primarios en la superficie de las fibras y se oxidan a grupos aldehídos que se oxidan a grupos carboxilos con carga negativa (Abdul *et al.*, 2014); como resultado, las nanofibrillas dentro de las fibras se desenrollan por la agitación mecánica y por las fuerzas repulsivas entre los carboxilatos ionizados y los puentes de hidrógeno (Eichhorn *et al.*, 2010). Entre mayor cantidad de NaClO, mayor cantidad de grupos carboxilados se forman en la superficie, por lo tanto, el tiempo de oxidación aumenta y decrece la longitud de las nanofibrillas obtenidas (Kalia *et al.*, 2014). Normalmente, el procedimiento de oxidación TEMPO es seguido por tratamiento mecánico para eliminar la celulosa microfibrilada incompleta (Kalia *et al.*, 2014). Se ha encontrado que este sistema de oxidación permite tener una distribución uniforme de nanofibrillas (≈ 5 nm de ancho) y materiales libres de grupos aldehídos (Siró y Plackett, 2010). Los rendimientos no han sido reportados para la oxidación de las regiones amorfas que se hidrolizan para formar suspensiones dispersas acuosas, además se debe considerar que TEMPO es una sustancia cara y tóxica (Brinchi *et al.*, 2013). Se considera que al utilizar TEMPO baja drásticamente la acción mecánica para producir nanopartículas de celulosa, sin embargo, el utilizar el TEMPO aumenta el costo del proceso (Moon *et al.*, 2011).

Procedimientos combinados

En la explosión de vapor (*steam explosion*), se lleva a alta presión la muestra para después seguir una rápida descompresión. Para Sonia y Dasan (2013), la explosión de vapor es una alternativa para la producción de nanopartículas de celulosa. Según Cherian *et al.* (2010) este proceso combina las acciones mecánicas y químicas causando cambios físicos y químicos en el material lignocelulósico, que incluye la formación de fibras individuales y una despolimerización parcial de la hemicelulosa y lignina. La explosión de vapor es un método eficiente para separar las nanofibras de la biomasa lingoceulósica (Cherian *et al.* 2010; Naik *et al.* 2010) y producir nanopartículas de celulosa con alta pureza y cristalinidad. La explosión de vapor fue introducida por Mason en 1927 para desfibrilar la madera en la producción de cartón (Vignon *et al.*, 1995). Marchessault *et al.* (1991) mencionan que la explosión de vapor es un proceso de autohidrólisis; los efectos de este proceso en la biomasa son: 1) la separación de enlaces glicosídicos accesibles. 2) la separación de los vínculos β -éter de la lignina. 3) la separación de enlaces complejos de lignina en carbohidratos. 4. Modificación química de lignina y los carbohidratos (Deepa *et al.*, 2011). En este proceso la biomasa se corta y se lleva a alta presión por un corto tiempo (20'' s a 20' min) a una temperatura de 200-270 °C y presiones de 14-16 bar. La presión cae rápidamente, hasta llegar a la presión atmosférica que causa la explosión y rompe la estructura lignocelulósica (Brinchi *et al.*, 2013). Se ha encontrado que acoplar ácido a la explosión de vapor ayuda a desintegrar más las fibras (Cherian *et al.* 2010). Las ventajas de este procedimiento incluyen un impacto ambiental menor, baja energía, bajo costo de inversión y el uso de sustancias menos peligrosas.

Este proceso debe repetirse varias veces hasta que se libere la celulosa microfibrillada (Kalia *et al.*, 2014). Keijsers *et al.* (2013) mencionan que la principal desventaja de la explosión de vapor es que no ha sido posible llevarlo a gran escala y los residuos generados (biomasa comprimida) ocupan un volumen considerable en los desechos. El método de irradiación por microondas para la producción de nanopartículas ha ganado popularidad en los últimos años debido a su velocidad o rapidez, porque no es necesario aplicar alta presión ni utilizar soluciones tóxicas (Hou *et al.*, 2008) y permite repetir las condiciones del proceso (Kos *et al.*, 2014). La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología; asimismo, utilizar muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo (Zanella, 2012). El uso de este método permite repetir las condiciones del proceso. Los métodos de calentamiento por microondas pueden proporcionar una plataforma escalable a nivel industrial (Gerbec *et al.*, 2005).

Se ha encontrado que los productos de celulosa obtenidos por microondas son similares a los obtenidos térmicamente (Allan *et al.*, 1980). Como ejem-

plos recientes: Lu *et al.* (2013) obtuvieron nanopartículas de celulosa de papel filtro con un ancho menor a 100 nm mediante hidrólisis ácida y la aplicación simultánea de ultrasonido y microondas (SUMAT) encontrando que el efecto sinérgico del ultrasonido y las microondas intensifica la hidrólisis ácida y mejora la producción de fragmentos de celulosa nanométrica provenientes del papel filtro; Kos *et al.* (2014) produjeron a partir de microcelulosa cristalina comercial nanopartículas de celulosa con diámetros de 126 a 1310 nm mediante hidrólisis ácida asistida por microondas en 10 minutos observando que al aumentar la temperatura disminuye el rendimiento de producción y es repetible. Utilizar irradiación por microondas para la obtención de nanopartículas es atractivo al ofrecer una mayor eficiencia de calentamiento en comparación con las anteriores técnicas (Wan *et al.*, 2011). Guiotoku *et al.* (2009) mencionan que la ventaja principal de las microondas es que producen un calor selectivo, rápido y homogéneo que reduce el tiempo de procesamiento y los costos; las microondas inducen calor a nivel molecular mediante la conversión directa de energía electromagnética (Lu *et al.*, 2013). Este tipo de calentamiento uniforme en la solución permite un control del tamaño de nanopartículas en la síntesis (Yin *et al.*, 2004). La energía de microondas es una forma de energía electromagnética con un rango de frecuencia de 300 MHz a 300 GHz (Oghbaei *et al.*, 2010), siendo el rango más efectivo para el calentamiento de la materia prima de 0.915 a 2.45 GHz (Leonelli *et al.*, 2010). El calor por microondas es el resultado de la absorción de la energía de microondas por el material expuesto al campo electromagnético (Clark *et al.*, 2000). La eficiencia de los procesos de irradiación de microondas depende de la naturaleza del material, en términos de su forma física. El método de irradiación de microondas involucra al residuo agroindustrial en un ambiente acuoso (Kappe *et al.*, 2004).

Tabil y Kashaninejad (2011) indicaron que el rango de trabajo para una hidrólisis asistida por microondas va de 250 hasta 1000 W con 2450 MHz de potencia. Igualmente, Wu *et al.* (2010) mencionan que la irradiación de microondas para acelerar reacciones orgánicas ha ganado interés debido a ser un proceso benigno para el medio ambiente. Se ha reportado el efecto benéfico y sinérgico de las microondas en la hidrólisis de celulosa en presencia de ácidos (Fan *et al.*, 2013), así como líquidos iónicos (Ha *et al.*, 2011) y con ultrasonido (Leonelli *et al.*, 2010). Budarin *et al.* (2010) encontraron que la irradiación por microondas tiene un efecto dramático en la descomposición de celulosa, al observar que después de 180 °C se produjeron cenizas con una fracción líquida aceitosa; además Fan *et al.* (2013), señalaron que la temperatura máxima en un método asistido por microondas no debe ser 180 °C debido a la generación de gases, como CO₂, y al aumento de celulosa amorfa inducida por la despolimerización de la celulosa cristalina. Wang *et al.* (2012) indicaron que la cantidad de nanopartículas generadas disminuye al aumentar el tiempo de irradiación; esto se debe a que las moléculas dipolares como el agua rotan vigorosamente haciendo colisionar las nanopartículas fa-

voreciendo la formación de micropartículas. En 2011, Singh *et al.* (2012) advirtieron que el tiempo de procesamiento de celulosa utilizando un calentamiento térmico en baño de agua es de 10 h, siendo mucho mayor a los 8 min requeridos por un método de irradiación por microondas con potencia de 360 W. Utilizando la pulpa de yuca, Hermiati *et al.* (2012) realizaron hidrólisis ácida asistida por microondas tomándole solo unos pocos minutos (5-10 min), mientras que los procesos convencionales como hidrólisis ácida duraron 90' min y entre 48 a 72 h para hidrólisis enzimática.

Se han señalado algunas ventajas y desventajas cuando se aplican los diferentes métodos para obtener nanocelulosa los cuales pueden ser resumidos en la tabla 2:

Tabla 2. Resumen de las ventajas y desventajas de algunos métodos aplicados para la obtención de la nanocelulosa según Tshikovhi *et al.* (2020).

Método	Ventajas	Desventajas	Referencias*
Hidrólisis ácida	Alta cristalinidad.	Durante el lavado se derrochan grandes cantidades de aguas ácidas.	Nechyporchuk y Belgacem (2016)
Desintegración mecánica	Alta pureza.	Alto consumo energético, bajo grado de polimerización y cristalinidad.	Mondal (2017)
Bacterias aerobias	Gran pureza y alta cristalinidad.	Bajo rendimiento y lento.	Sharma <i>et al.</i> (2019)
Hidrólisis enzimática	Es un proceso respetuoso con el medio ambiente, menor consumo energético, no utiliza productos químicos tóxicos.	Lleva un mayor tiempo de preparación.	Khalil <i>et al.</i> (2104)
Electro hilado	Es versátil y sencillo.	Tiende a aglomerarse y con solubilidad limitada.	Nechyporchuk y Belgacem (2016)
Homogeneización	Tiene alta eficiencia, sencillez y sin disolventes orgánicos.	Pero produce obstrucción del sistema, disminuye la estabilidad térmica y cristalinidad, daños mecánicos y alto consumo de energía.	Kargarzadeh <i>et al.</i> (2017)
Molienda	No se necesitan tratamientos previos adicionales, es rápido.	Debe tenerse en cuenta el mantenimiento y reemplazo de piedra de disco.	Nechyporchuk y Belgacem (2016)
Refinado	Aumenta la superficie y el volumen de las fibras.	Disminuye la longitud y cristalinidad de las fibras.	Khalil <i>et al.</i> (2104) Kalia <i>et al.</i> (2014)
Ultrasonidos	Produce alta cristalinidad. Equipos económicos.	Hay agregación, y alto consumo energético.	Phanthong <i>et al.</i> (2018) Rahimi <i>et al.</i> (2016)

Fuente: Elaboración de los autores a partir de las referencias señaladas.

Los métodos aplicados, como la *hidrólisis ácida*, tienen como ventajas una alta cristalinidad, al romper la estructura rígida de un componente lignocelulósico. Pero en los procesos de lavados se derrochan grandes cantidades de aguas ácidas que contaminan el medio. Cuando se aplica la *desintegración mecánica*, se logra una alta pureza, pero con un alto consumo energético, bajo grado de polimerización y cristalinidad. Cuando usamos *bacterias aerobias*, se logra gran pureza y alta cristalinidad, pero con bajo rendimiento y lento. El empleo de *hidrólisis enzimática*, se considera un proceso respetuoso con el medio ambiente y con menor consumo energético, además de que no utiliza productos químicos tóxicos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que lleva un mayor tiempo de preparación. El proceso mediante *electro hilado* es versátil y sencillo, pero tiende a aglomerarse y con solubilidad limitada. La *homogeneización* tiene alta eficiencia, sencillez y sin disolventes orgánicos. Pero producen obstrucción del sistema, disminuye la estabilidad térmica y cristalinidad, daños mecánicos y alto consumo de energía. Cuando se usa el proceso de *molienda*, no se necesitan tratamientos previos adicionales, es un método más rápido, sin embargo, debe tenerse en cuenta el mantenimiento y reemplazo de piedra de disco. El *refinado*, aumenta la superficie y el volumen de las fibras, pero disminuye la longitud y cristalinidad de las fibras. El procedimiento de *ultrasonidos* produce alta cristalinidad, pero hay agregación, y alto consumo energético. En el proceso de molienda de bolas, se presentan equipos económicos, temperatura y presión, pero se tiene un consumo energético alto, con disminución de la cristalinidad, tamaño y morfología.

Delignificación de las fuentes de celulosa o purificación de la celulosa

Antes de realizar la hidrólisis ácida de la celulosa para obtener la nanocelulosa, se procede con un pretratamiento a las fuentes de celulosa para la eliminación de la lignina principalmente. Este se realiza mediante los siguientes métodos.

Método Kraft

Los métodos más utilizados para la obtención de celulosa consisten en procesos químicos, comúnmente se realizan por medio de la separación de las fibras celulósicas mediante la disolución de la lignina. Cuando el reactivo usado es un álcali, se denomina proceso alcalino y cuando además del álcali se agrega Na_2S para aumentar la velocidad de delignificación, se denomina proceso Kraft (Rodríguez, 2016). En este proceso, la delignificación se lleva hasta el punto de liberación de la fibra, en donde estas son separadas con muy poca energía mecánica. La delignificación se produce en fase heterogénea: la lignina presente en la materia celulósica (fase sólida) reacciona con el álcali disuelto (fase líquida), se rompe y pasa a la fase líquida. La materia prima celulósica delignificada origina la celulosa. La velocidad de delignificación varía con la temperatura (Singh *et al.*, 1980).

Hidrólisis básica

De la hidrólisis básica o alcalina, no se tienen tantos estudios como de la hidrólisis ácida. La hidrólisis básica se aplica con éxito a la celulosa antes del tratamiento previo. Las principales soluciones alcalinas utilizadas son: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de calcio (CaOH), y se observa una deslignificación con alteraciones químicas de la lignina, originándose compuestos fenólicos como la valina o siringaldehído (Thaherzadeh y Karimi, 2008). Por lo general se utilizan proporciones a una concentración que varía entre 0 y 5% para poder remover la lignina que cubre la celulosa y la hemicelulosa a 45 °C durante un tiempo de 24 h y agitación constante (Meléndez *et al.*, 2017). Se basa en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que hay entre los xilanos de la hemicelulosa y otros compuestos, como las ligninas (Sun *et al.*, 2002).

Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida es el proceso principal que se usa para producir celulosa nanocristalina, en el que se utilizan generalmente ácido sulfúrico (H₂SO₄) y después el ácido clorhídrico (HCl) pero también se ha empleado ácido fosfórico (H₃PO₄) y bromhídrico (HBr). Las regiones amorfas en las cadenas de celulosa son más susceptibles a la hidrólisis ácida, en estas secciones se facilita la ruptura de los enlaces glucosídicos, liberando los cristales individuales. Cuando la hidrólisis se realiza con H₂SO₄, los grupos sulfato cargados negativamente son introducidos en la superficie de los cristales evitando la aglomeración, lo que resulta en una suspensión más estable de nanocelulosa cristalina (NCC). La purificación de las suspensiones se consigue por ciclos de separación por centrifugación y redispersando el precipitado en agua (Carchi, 2014; Urena, 2011).

Las condiciones de hidrólisis afectan el tamaño y la distribución de las partículas de manera que a mayor tiempo de hidrólisis y temperatura se obtienen menores tamaños. Se ha reportado que las partículas de celulosa en forma de varilla adquiridas de diferentes fuentes a través de la hidrólisis ácida son, básicamente, con un diámetro de 5 a 20 nm, y una longitud de 100 nm, pero si las condiciones son muy severas los dominios cristalinos pueden ser completamente descompuestos (Xu *et al.*, 2013). Aunque el tratamiento químico no cambie la morfología o cristalinidad de la celulosa, puede reducir la capacidad de refuerzo debido a una disminución en los enlaces de hidrógeno resultado de la inserción de los grupos químicos.

Oxidación TEMPO

La oxidación catalítica utilizando TEMPO ha abierto un nuevo campo de la química por su conversión eficiente y selectiva de grupos hidroxilo alcohólicos a aldehídos, cetonas y grupos carboxilo en condiciones suaves. En esta experimentación cantidades catalíticas de TEMPO y NaBr se disolvieron en soluciones a pH 10-11, y la oxidación se inició mediante la adición de solu-

ción de NaClO como un oxidante primario. Anteriormente, cuando la oxidación TEMPO / NaBr / NaClO se aplicó a celulosas nativas como algodón, pulpas Kraft blanqueadas y celulosa bacteriana, incluso bajo condiciones de oxidación fuertes o para tiempos de reacción prolongados, no se obtuvieron casi ninguna o solo pequeñas cantidades de productos solubles en agua. Tampoco presentaba cambios en su cristalinidad (Akira *et al.*, 2011). Cuando la oxidación TEMPO / NaBr / NaClO a pH 10 y la temperatura ambiente se aplica a las celulosas nativas con la estructura cristalina de la celulosa I, celulosas de madera, pulpa termomecánica de madera blanda, celulosa bacteriana y fibra de ramio, las morfologías fibrosas se mantienen intactas incluso después de la oxidación con cantidades suficientes de reactivos (tabla 3).

Comparación de métodos de obtención de nanocelulosa de algunos residuos postcosecha

Nanocelulosa obtenida de estopa de fique (*Furcraea macrophylla* Baker)

Se realizó un pretratamiento de la estopa de fique para la eliminación de carbonatos y oxalatos de calcio, así como algunos restos del jugo de fique, según lo reportado por (Ovalle *et al.*, 2018). Posteriormente, se deslignificó y blanqueó la estopa utilizando el método del peróxido de hidrógeno alcalino. Para su delignificación, se tomaron 24 g de estopa de fique y se sumergieron en una solución de H₂O₂ al 10% p/p ajustando el pH a 11.5 mediante la adición de una solución de NaOH. La mezcla se colocó en baño de ultrasonido durante 120 minutos a 70 °C. Luego, se filtró el producto y se colocó nuevamente en el baño de ultrasonido durante 15 minutos con agua desionizada. Finalmente, se sacó del ultrasonido, se lavó con abundante agua desionizada, se secó a 60 °C durante 24 h y se almacenó para posteriores ensayos y análisis. Luego, mediante oxidación TEMPO y desintegración mecánica, se realizó la extracción de nanofibras de celulosa.

Nanocelulosa obtenida de residuos de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.)

Se utilizó un proceso adaptado por Abraham, *et al.* (2011) y Cherian, *et al.* (2008), consistente en un tratamiento alcalino de fragmentos del pseudotallo, con 2% de hidróxido de sodio por 6 h a una temperatura de 30 °C. Posteriormente la fibra mercerizada se procesó en una autoclave a una presión de 150 Pa por 1.5 h, a una temperatura de 125 °C. Más adelante la fibra se blanqueó con clorito de sodio al 1% a 75 °C por 2 h, a un pH de 4. Para terminar, la celulosa se sometió a una hidrólisis parcial ácida utilizando ácido oxálico al 5% y seguido de un segundo paso en autoclave a 150 Pa por 1.5 h a una temperatura de 125 °C. Una vez concluido el tratamiento se lavó con agua destilada y se centrifugó a 2500 rpm por 20 min.

Tabla 3.- Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas.

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Paja de trigo	Químico-mecánica.	Diámetro: 8 a 76 nm	55.6	77.8	296	Fabricación de papel, termoplástico a base de almidón, polímero	2.55 €/kg	Espinosa <i>et al.</i> (2016), Alemdary Sain (2008)
Paja de arroz	Tratamiento alcalino, blanqueo sin cloro e hidrólisis ácida.	Diámetro de 5 a 80 nm y algunos μm de largo	78.7	78	345-364	Materiales avanzados	NG	Jiang <i>et al.</i> (2016), Lu y Hsieh (2012a, 2012b)
Cáscara de arroz	Designificación alcalina a baja presión (LPAD).	Diámetro de 10 a 50 nm, 550 nm de largo	32 (aprox.)	61.6	NG	NG	NG	Islam <i>et al.</i> , (2017 ^a); Islam <i>et al.</i> , (2017 ^b)
Paja de maíz	Tratamiento alcalino, blanqueo sin cloro e hidrólisis ácida.	Diámetro de 19 nm	20	75.5	360	NG	NG	Rehman <i>et al.</i> (2014)
Cebada	Tratamiento alcalino, blanqueado e hidrólisis ácida.	Diámetro de 10 a 50 nm, 329 \pm 123 nm de largo	NG	66	281-357	Nanocomposites, estructuras nemáticas quirales y películas de barrera	NG	Espino <i>et al.</i> (2014)
Paja de centeno	Microfluidización, oxidación TEMPO.	Diámetro de 3 -9.1 nm	3	59.70	349-361	Compuestos de alcohol polivinílico	NG	Sharma <i>et al.</i> (2012)
Cáscara de nuez	Químico-Mecánico, hidrólisis ácida y fibrilación.	Diámetro de 3 -5 nm	22-26	73	361	NG	NG	Chandra <i>et al.</i> (2016)
Paja de soja	Tratamiento enzimático-mecánico.	Diámetro de 15 nm	6.3-7.5 nm	68	250	NG	NG	Martelli-Tosi <i>et al.</i> (2016)
Bagazo de caña	Pretratamiento con agua caliente líquida e hidrólisis enzimática.	Diámetro de 1.4-18 nm y largo 193-246 nm	NG	77-81.7	227-279	NG	NG	Camargo <i>et al.</i> (2016)
Bagazo de yuca	Pretratamiento alcalino, blanqueo e hidrólisis ácida.	Diámetro de 2.3-5.4 nm	2.9	62.1-100	NG	NG	NG	Leite <i>et al.</i> (2017)

Continúa ▼

Tabla 3.- Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas. (Continuación).

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Algodón	Química (hidrólisis ácida).	Diámetro de 12 nm y largo 177 nm	NG	91	219	Nanocompuestos hidrófilos	NG	Morais <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de coco	Química (hidrólisis con ácido sulfúrico).	Diámetro de 5 nm y largo de 177 ± 80-218 ± 99 nm	NG	62.2-65.9	120-330	Nanocompuestos de agentes reforzantes	NG	Rosa <i>et al.</i> (2010)
Pseudotallo de banano	Oxidación mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo).	Diámetro: 7-35 nm, largo algunos nm	NG	57-69	220	NG	NG	Faradilla <i>et al.</i> (2016)
Hojas de piña	Mecánico con (explosión de vapor).	Diámetro: 5-60 nm	NG	73-62	NG	Aplicaciones biomédicas y biotecnológicas	NG	Cherian <i>et al.</i> (2010)
Semilla de mango	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico).	Diámetro: 4-59 nm	22.8	90.6	248	NG	NG	Henrique <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de ajo	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico).	Diámetro: 6 nm	19.6	68.8	200	Nanocompuestos	NG	Kallel <i>et al.</i> (2016)
Hojas de Mengkuang (<i>Pandanus tectorius</i>)	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico.)	Diámetro: 5-25 nm, largo 110-300 nm	28	69.5	250	NG	NG	Sheltami <i>et al.</i> (2012)
Residuos de biomasa de palma aceitera	Químico de hinchamiento.	Diámetro: 20 nm, largo 300 nm	NG	88	329-418	Compuestos poliméricos	NG	Haafiz <i>et al.</i> (2013)
Corteza de morera	Tratamiento alcalino e hidrólisis ácida con ácido sulfúrico.	Diámetro: 20-40 nm, largo: 400-500 nm	NG	73-4	228-335	Compuestos farmacéutica y óptica industrias	NG	Li <i>et al.</i> (2009)
Pecíolos de palma de coco	Pretratamiento químico y mecánico.	Diámetro: 25-40 nm	NG	67.2-71.2	333-341	Compuestos	NG	Xu <i>et al.</i> (2015)
Cactus	Químico.	Diámetro: 10-15 nm	NG	50	312-5	Compuestos de alcohol polivinílico	NG	Ramezani Kakroodi <i>et al.</i> (2015)

Continúa ▼

Tabla 3. Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas. (Continuación).

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (°C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Fibras de hojas de sisal	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico)	Diámetro: 1.85-9.45 nm, largo: 128.55 ± 20.51-156.75 ± 21.46 nm	NG	46-73	163-295	NG	NG	Mariano <i>et al.</i> (2016)
La estopa de cáñamo	Química (radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxido (TEMPO)).	Diámetro: 2 nm, largo: algunos nm	58-65	NG	200	NG	NG	Puangsin <i>et al.</i> (2017)
Linaza	Química (hidrólisis ácida).	Diámetro: 85 ± 39 nm, largo: 158 ± 89 nm	NG	NG	NG	Como adhesivo para poros protectores del calor cerámica y un relleno de refuerzo anisotrópico de películas de polímero	NG	Istomin <i>et al.</i> (2016)
Kenaf	Químico y mecánico.	Diámetro: 1.2-34 nm	58-62.5	79.4-81.5	357.9-361	Termoplásticos biodegradables	NG	Karimi <i>et al.</i> (2014)
Jute	Químico.	Diámetro: 50 nm, largo: few nm	NG	62.54-82.22	250-400	Nanocompuesto with natural rubber	NG	Thomas <i>et al.</i> (2015)
Ramina	Químico-ultrasónico.	Diámetro: 19 nm, largo: 1 mm	89-39	73-65	350	Biocompuestos	NG	Syafri <i>et al.</i> (2018)
Bambú	Mecánico-químico con acción de ácido fosfórico.	Diámetro: 15-30 nm, largo: 100-200 nm	77.37	59.62-66.44	240-350	Compuestos	NG	Lu <i>et al.</i> (2013)
Algas rojas	Química (hidrólisis utilizando ácidos orgánicos concentrados).	Diámetro: 21.8 ± 11.1 nm, largo: 547.3 ± 23.7 nm	52.1	73	334	Nanocompuestos	NG	Chen <i>et al.</i> (2016a, 2016b, 2016c)

NG: No generados.
 Fuente: Kumar *et al.* (2020).

Otros como Bolio-López *et al.* (2011) obtuvieron *whiskers* a partir de residuos agroindustriales de plátano (*Musa cavendish*). Este fue secado al sol y tratado con una solución acuosa de NaOH al 10%, con el objetivo de eliminar ceras, pectinas y resinas. Utilizaron fragmentos de una longitud de 30 cm, para que la solución de NaOH al 10% penetrara perfectamente en las muestras y permanecieron en esta solución durante 20 minutos después de alcanzar la temperatura de ebullición. Al ser retirados de la solución, se dejaron enfriar y se lavaron con agua corriente, para después desfibrarlas manualmente. Se cortaron las fibras a 2 cm de largo y se secaron en una estufa a una temperatura de 60 °C durante 12 h.

La obtención de la celulosa se realizó usando la técnica de pulpeo (Cazaurang *et al.*, 1990), que consta de cuatros pasos.

(1) una hidrólisis ácida suave con H₂SO₄ al 0.4% por una hora, y un lavado posterior; (2) una cloración con NaClO al 3.5%, con agitación continua de la solución en un baño de agua a 30 °C hasta alcanzar un pH de 9.2, lavado con agua destilada hasta la neutralidad; (3) una extracción alcalina con NaOH al 20% en agitación por 1 h, seguido por un proceso de lavado; (4) un blanqueo con una solución de NaClO al 0.5%, agitando continuamente por 1 hora y un lavado final hasta pH neutro. Seguidamente, el material se desmenuzó y se colocó en una charola de aluminio durante 1 día a temperatura ambiente y luego en una estufa durante 24 h a 60 °C. El material se pesó, para determinar el rendimiento y por último, la celulosa se pulverizó por medio de un molino Brabender, con una malla de 0.67 mm.

La obtención de *whiskers* de celulosa se logró a partir de 10 g de celulosa, se añadieron 350 ml de una solución de HCl 4N, agitando continuamente durante 225 min a una temperatura de 80 °C. Acto seguido se sometió a lavados repetidos con centrifugación (3800 rpm a 4 °C por 5 min), hasta alcanzar un pH 4 necesario para obtener un sobrenadante turbio (Araki *et al.*, 1998), el sobrenadante fue colectado para darle un proceso posterior para la obtención de los CW. Después a 150 g de la suspensión obtenida en el paso anterior (0.8 % w/w) se le añadieron lentamente 500 ml de ácido sulfúrico al 64%, en un proceso de sonicación de 5 ciclos de 3 min para hacer un total de 15 min en sonicación y en baño de hielo, para evitar que la temperatura se elevara a más de 50 °C. Al término de este proceso la suspensión fue diluida en una proporción 1:10, con la finalidad de detener la reacción. La suspensión fue lavada repetidamente con agua destilada y desionizada, y separada por centrifugación (12,500 rpm por 5 min a 4 °C), hasta obtener un sobrenadante turbio blanquecino, que fue almacenado para así ser concentrado en un rotavapor, hasta alcanzar una suspensión coloidal. La suspensión fue almacenada en una cama de resina de intercambio iónico por 48 h y filtrada a través de papel filtro (Whatman 541) con tamaño de poro de 0.45 µm y almacenada a 4 °C (Edgar y Gray, 2003).

Nanocelulosa obtenida a partir de tule (*Typha domingensis* Pers)

Pulido-Barragán *et al.* (2016) describieron el proceso de obtención de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*) en tres partes principales: a) extracción de celulosa de la planta; b) blanqueamiento de celulosa, y, c) hidrólisis ácida.

a) La extracción de la planta tiene como objetivo separar la celulosa de todos los demás componentes del tejido vegetal. Este primer paso se lleva a cabo en un reactor tipo Batch, en el que se debe tener cuidado en el proceso de montaje, purgado de presión y desmontaje del reactor, antes y después de la reacción.

b) El blanqueamiento tiene como objetivo eliminar el color residual que tiene la celulosa, proveniente principalmente de la lignina. Previo al blanqueamiento se realiza un tratamiento en equipo soxhlet con una mezcla tolueno/etanol 2:1 durante 6 h para remover ceras, colorantes e impurezas. Se prepara una solución de NaClO al 1% se somete a agitación continua con una temperatura de 70 °C durante una hora. Terminado este tiempo se lava y filtra con agua destilada hasta obtener un pH neutro. Al final se seca a 80 °C. Después se realiza un tratamiento con una solución diluida de HCl 0.5% para remover las hemicelulosas.

c) Este proceso rompe las partes amorfas de las moléculas de celulosa; las partes cristalinas, al tener una mayor resistencia a los ataques ácidos, se mantienen intactas. Se prepara una solución de H₂SO₄ al 64% en 700 ml. Se toman la celulosa blanqueada y se depositan en la solución de H₂SO₄ a una temperatura de 45 °C bajo agitación continua durante 45 minutos. Para detener la reacción, se diluye en 5 L de agua desionizada durante 2 h. Para remover el exceso de agua y ácido, la suspensión se centrifuga a 6000 rpm por 10 min (Kloser *et al.*, 2010). La suspensión se somete a un baño ultrasónico para obtener una completa separación de las fibras.

Nanocelulosa obtenida a partir de coco (*Cocos nucifera* L.)

En otros estudios se ha empleado la fibra de coco para la producción de nanomateriales, un ejemplo es el estudio realizado por Rosa *et al.* (2010), en el que se obtuvo celulosa nanocristalina a partir de la fibra de coco, para lo cual dicha fibra fue pretratada con una solución alcalina para eliminar impurezas, y posteriormente cortada y tamizada con una malla del 40, obteniéndose así 100 g de material para disolver en agua destilada con la ayuda de una licuadora. La suspensión de la fibra obtenida se agitó durante 2h a 50 °C y se filtró, para luego dispersar el residuo en NaOH al 2% con agitación constante, seguido de esto los residuos fueron secados para llevar a cabo la deliginación parcial o blanqueamiento para facilitar la extracción de los nanocristales.

Posteriormente, los nanocristales son obtenidos por hidrólisis ácida al tratar las fibras blanqueadas con una solución de ácido sulfúrico. Después del tratamiento la celulosa hidrolizada fue lavada para separar los cristales de la solución por centrifugación y separada por diálisis hasta obtener un pH cons-

tante, con lo cual el precipitado fue dispersado en agua para obtener una suspensión que se caracterizó mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico, con lo cual los autores concluyeron que para la obtención de nanocristales a partir de fibras de coco, el blanqueamiento menos agresivo es el más recomendable y que la lignina residual puede ayudar con la compatibilidad de este material y las matrices poliméricas hidrofóbicas. De Figueirêdo *et al.* (2012), conociendo la problemática existente en Brasil en relación con los residuos de coco, analizaron la producción de celulosa nanocristalina a partir de fibras de coco inmaduras, así como de algodón para identificar el impacto ambiental del proceso. En este caso se utilizó la metodología propuesta por Rosa *et al.* (2010).

Nanocelulosa obtenida a partir de cascarilla de arroz (*Oryza sativa* L.) Santos y Silva (2019) han descrito la reducción de tamaño de la cascarilla mediante un secado de la misma en dos tandas, a temperatura de 65 °C en estufa, 1 h y 15 minutos cada tanda. Una vez seca la cascarilla fue molida y se tamizó para obtener diferentes tamaños de partículas. Primero se purificó la celulosa mediante hidrólisis básica, con soluciones de hidróxido de sodio al 5, 15 y 20%, a partir de 20 gramos de cascarilla con un tiempo de cocción de 90 minutos a 45 °C. Se realizó el blanqueamiento de la celulosa aplicando una solución de hipoclorito de sodio al 1% (p/p) y se removió hemicelulosas con solución de ácido clorhídrico al 0.65% (p/p). La obtención de nanocelulosa se llevó a cabo mediante la hidrólisis ácida de la celulosa purificada, aplicando ácido sulfúrico al 64% (p/p) de concentración con un tiempo de reacción de 45 minutos y 45 °C de temperatura, ácido sulfúrico al 60% (p/p) de concentración y tiempo de reacción de 45 minutos y 45 °C de temperatura, con agitación constante. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se procede a agregar 650 ml de agua destilada a la mezcla para detener la reacción, se dejará sedimentar y se realizará una decantación del líquido sobrenadante, este proceso se repetirá hasta que el tiempo de sedimentación de la mezcla sea mayor, entonces se traslada la mezcla hasta un matraz y se le realizará un baño de ultrasonido a 28 KHz de amplitud para que se logre separar la parte cristalina de la amorfa por completo, observándose en recipiente un sedimento (microfibras) y el sobrenadante (nanocristales de celulosa). Mediante este proceso se confirmó la obtención de nanocristales de celulosa con tamaños que van desde 10 × 5 nm hasta 500 × 100 nm. Además, se llevó a cabo el escalamiento industrial del proceso de obtención de nanocristales de celulosa y se determinaron los indicadores financieros, valorándose una tasa interna de retorno del 13%, lo cual indica que se trata de un proyecto económicamente rentable (Santos y Silva, 2019).

Según An *et al.* (2020), otro procedimiento fue realizado a partir de celulosa obtenida de biomasa (fibras secas de residuos de arroz), en donde cincuenta gramos de polvo de biomasa, se colocaron en 1000 ml de agua destilada a 100 °C durante 2 h para eliminar impurezas y sustancias solubles en agua, luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró con papel de filtro,

esta etapa se realizó dos veces, y las celulosas finales en masa, se secaron en un horno de aire a 70 °C durante 8 h. Veinte gramos del polvo de biomasa pretratado, se dispersó en HCOOH 90% (1:10 p/v) a 100 °C durante 2 h con agitación magnética en sistema de circulación. Luego fue filtrado con papel y lavado el residuo con ácido HCOOH puro y agua destilada tibia para romper los enlaces -O - 4 de la hemicelulosa con la finalidad de eliminarla, así como también, disolver los restos de impurezas. Posteriormente, las muestras pretratadas con ácido fueron disueltas en PFA (mezcla de disolventes de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y agua destilada con una proporción de 90: 4: 6% p/p, respectivamente), se agitaron a 80 °C durante 2 h, luego se filtró y lavó con ácido fórmico (80%) y agua destilada, respectivamente. La fibra se blanqueó a pH 11, agregando la cantidad requerida de NaOH y H₂O₂ con fibra a proporción de 1:1 p/p. Los experimentos se llevaron a cabo bajo circulación con agitación magnética a 80 °C durante 1 h, luego se filtró y enjuagó varias veces para deshacerse de la lignina y las hemicelulosas para finalmente obtener celulosa blanca en suspensión. El blanqueo se realizó dos veces para asegurar que los contenidos adicionales de la cascarilla de arroz fueran eliminados completamente de las fibras de celulosa. La celulosa blanca se hidrolizó utilizando una solución de ácido sulfúrico (64%) con una relación de 1:15 a 45 °C durante 30 min con fuerte agitación en el sistema de circulación. Para evitar la agregación y sedimentación de partículas debido a la fuerza de unión de Van Der Waals, la suspensión se sonicó, utilizando un procesador ultrasónico de alta intensidad (UP200St, Hielscher) durante 10 min para obtener celulosa cristalina a nanoescala.

De acuerdo con An *et al.* (2020), se aislaron con éxito nanocristales de celulosa (CNC) de subproductos de cáscara de arroz (RH), con alta cristalinidad (82.8%) y un rendimiento mediano de la síntesis (35-37%). Imágenes en microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron que el diámetro de las fibras de nanocelulosa sintetizadas estaba en el rango de 10 a 15 nm. La estabilidad térmica mejorada de las fibras de nanocelulosa las hace adecuados en la fabricación de bionanocompositos para diversas aplicaciones como funcional papel, soporte versátil para la preparación de metal/óxido de metal nanopartículas, filtro de membrana (Islam *et al.*, 2018). Este estudio demuestra que con las dimensiones a nanoescala, las fibras de celulosa aisladas por hidrólisis ácida prometen recursos potenciales para el material nano-natural adecuado para otras aplicaciones de alto valor agregado (optoelectrónica, empaque, composites poliméricos reforzados mecánicamente, andamios de tejido, remediación ambiental, entre otros) de desechos agrícolas/subproductos y también contribuyen a prevenir la contaminación ambiental por estas fuentes de biomasa.

Nanocelulosa obtenida a partir de paja de trigo (*Triticum aestivum* L.)

La producción de nanocelulosa se realizó utilizando tres métodos diferentes; el tratamiento tradicional con ácido sulfúrico, y dos enfoques alternativos que son un tratamiento con ácido clorhídrico y un enzimático. Los tratamien-

tos alternativos tenían como objetivo producir nanopartículas de celulosa y comparar su rendimiento y características entre sí, así como las nanocelulosas producidas tradicionalmente utilizando los residuos ricos en celulosa deslignificados (Regan, 2019).

Hidrólisis con ácido sulfúrico de fibras ricas en celulosa. Las fibras ricas en celulosa obtenidas después del tratamiento de deslignificación alcalina se trataron en una solución de ácido sulfúrico al 64%. El tratamiento se realizó según el procedimiento informado por Liu *et al.* (2017). Las fibras ricas en celulosa se mezclaron en una proporción de fibra a solución ácida de 1:20 en un matraz de tres bocas a 45 °C durante 60 min.

La mezcla resultante después del tratamiento se diluyó con 10 partes de agua destilada y se centrifugó a 3000 xg durante 10 minutos. El precipitado producido se dializó con agua destilada durante 3 días. La solución resultante se neutralizó luego con NaOH 0.1 M a pH 5, se dializó durante un día y luego se centrifugó y se secó para obtener las nanopartículas de celulosa.

Hidrólisis con ácido clorhídrico de fibras ricas en celulosa. El tratamiento con ácido clorhídrico se realizó de manera similar a lo realizado por Cheng *et al.* (2017) con algunos cambios. Se realizó un cribado para determinar la temperatura y el tiempo para usar HCl 4 M. Las fibras ricas en celulosa del tratamiento de deslignificación alcalina se trataron con HCl 4 M en una proporción de fibra a ácido de 1:20 (Cheng *et al.*, 2017) a distintos tiempos y temperaturas con agitación. La mezcla resultante se lavó hasta un pH superior a 5 con agua destilada centrifugando a 3000 xg durante 10 minutos. El precipitado producido se resuspendió en agua destilada y neutralizada con NaOH 0,1 M. La nanopartícula tratada producida se diluyó luego para producir una suspensión de fibra al 2-3%, que se sometió a un homogeneizador de alta velocidad durante 20 minutos. A continuación, la mezcla resultante se liofilizó para obtener la nanopartícula de celulosa.

Tratamiento enzimático de fibras ricas en celulosa. También se realizó un tratamiento enzimático como alternativo al tratamiento con ácido sulfúrico. Las fibras ricas en celulosa obtenidas del tratamiento de deslignificación alcalina se sometieron a una hidrólisis enzimática como ilustra Bester (2018). Primero se determinaron las dosis de enzima, así como el tiempo para producir nanopartículas con la formación mínima de glucosa. Las muestras se trataron a 50 °C usando una incubadora (MRC Orbital shaker TS600) en diferentes tiempos de tratamiento y dosis de enzima a pH 5. La optimización de la hidrólisis enzimática se realizó usando dosis variables de FiberCare R y Viscozyme L solución de Novozyme así como en tiempo variable.

Nanocelulosa obtenida a partir de caña de azúcar (*Saccharum spp*)
Cataño (2009) realizó un pretratamiento donde el bagazo se cortó en fibras de 7-10 cm de longitud. Seguidamente las fibras se lavaron con abundante agua destilada y se secaron en un horno a 50 °C hasta obtener un peso constante de estas. Con el objetivo de extraer su contenido graso, se pesaron

2,960 gramos de la fibra seca y se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet durante 6 h empleando 240 ml de una solución tolueno-etanol (2:1, v/v) como disolvente. Una vez culminada la extracción, las fibras se lavaron con etanol (para retirar el tolueno remanente) y posteriormente con abundante agua destilada. Finalmente, las fibras fueron filtradas al vacío y posteriormente secadas en un horno a 50 °C hasta obtener un peso constante.

Tratamiento con ácido acético-ácido nítrico (Sun *et al.*, 2004). Después de llevada a cabo la extracción soxhlet, la fibra se trató con 400 ml de una solución 80% ácido acético-65% ácido nítrico (10:1, v/v) dentro de un beaker con agitación magnética a 300 rpm a 120 °C durante una hora. Acto seguido, con el propósito de neutralizar las fibras estas se separaron del ácido por decantación y por medio de lavados sucesivos con agua destilada. Seguidamente, se adicionó NaOH hasta lograr un pH neutro, haciéndose necesario un lavado final con agua destilada para retirar la sal formada después de la neutralización con la base. Por último, las fibras fueron filtradas al vacío, secadas y pesadas (hasta obtener un peso constante).

Tratamiento con hidróxido de sodio (Cataño, 2009). Después de efectuado el procedimiento anterior, las fibras se trataron con 200 ml de una solución de NaOH al 17.5 % dentro de un *beaker* a 300 rpm y a temperatura ambiente durante seis horas. Por último, se llevó a cabo una filtración al vacío y el secado de las fibras que fueron finalmente pesadas en una balanza analítica.

Tratamiento mecánico (Cataño, 2009). Con el propósito de individualizar las microfibras de celulosa, la muestra tratada químicamente se congela en nitrógeno líquido y se somete a impacto mecánico en un molino planetario a 300 rpm por 2 h. Cataño (2009) concluyó en su estudio que el tratamiento químico empleado separó eficientemente las fibras de celulosa, por lo que se aprecia una disminución significativa de lignina a partir del análisis de espectroscopía infrarroja; no obstante, el análisis termogravimétrico realizado revela una muestra que se degrada a partir de los 180 °C, que según el análisis propuesto, corresponde a la presencia de hemicelulosa residual en la muestra. A partir del análisis de cristalografía de rayos X se aprecia claramente una región cristalina en las fibras de celulosa obtenidas, lo que representa un resultado valioso en una eventual aplicación de dichas fibras en el reforzamiento de compuestos termoplásticos.

Nanocelulosa obtenida a partir de algodón (*Gossypium ssp.*)

El uso de desechos de algodón como materia prima para la generación de nanocelulosa podría ser una solución prometedora para reciclar materiales derivados del algodón. Varios estudios han informado de la extracción de nanocelulosa de tallos de algodón, astillas de algodón, fibras, linters y tejidos (Morais *et al.*, 2013; Shamskar, 2016; Soni y Mahmoud, 2015; De Moraes *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

La producción de nanocristales de celulosa mediante método de hidrólisis con ácido sulfúrico (Zhong *et al.*, 2020). Se mezclaron fibras de algodón molidas

(4 g) con ácido sulfúrico (70 ml) a una concentración del 64% en peso para la hidrólisis ácida a 45 °C durante 1h. A continuación, se detuvo la reacción añadiendo agua destilada a la mezcla. La celulosa hidrolizada se lavó mediante centrifugación y luego se dializó contra agua durante ~ 5 días. Finalmente, las fibras se desintegraron mediante ultrasonidos intensos (Branson Ultrasonics, EUA.) durante 10 minutos para obtener suspensiones nanocristales de nanocelulosa (CNC) bien dispersas. Los nanocristales de celulosa resultantes de la tela de algodón blanqueada y la mezclilla teñida con índigo se codificaron como CNC (algodón blanqueado) y CNC (mezclilla teñida con índigo), respectivamente. Las suspensiones CNC se almacenaron a 4 °C antes de su uso y caracterización. También se aplicó la hidrólisis ácida a la pulpa de madera triturada para obtener CNC a partir de pulpa de madera.

Producción de nanofibras de celulosa mediante un enfoque de oxidación mediado por TEMPO (Zhong *et al.*, 2020). Se suspendieron fibras de algodón molidas (4 g) en agua (400 ml) para que se hincharan durante la noche. A continuación, se añadieron TEMPO (0.064 g) y bromuro de sodio (0.4 g) a la suspensión. La oxidación del algodón se inició añadiendo la solución de NaClO (23 g) a la mezcla. El pH de la mezcla de reacción se mantuvo a 10.0 ~ 10,5 añadiendo una solución de NaOH 0,5 M. La reacción continuó a temperatura ambiente durante 6.5 h. Tras el tiempo de reacción definido, se añadió etanol (8 ml) para detener la reacción. A continuación, se ajustó el pH a 7.0 con HCl 0,5 M. La celulosa oxidada con TEMPO (TOC, por sus siglas en inglés) se lavó mediante centrifugación y luego se dializó con agua durante aproximadamente 5 días. La desintegración mecánica del TOC se llevó a cabo con un microfluidizador (LM20, microfluidics, EUA). Las suspensiones de TOC se pasaron a través de las cámaras de interacción cinco veces bajo la presión de 30.000 psi para generar una dispersión de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN, por sus siglas en inglés). Las nanofibras de celulosa resultantes se codificaron como TOCN (algodón blanqueado) y TOCN (mezclilla teñida con índigo) de la tela de algodón blanqueada y la mezclilla teñida con índigo, respectivamente. Las suspensiones de TOCN se almacenaron a 4 °C antes de su uso y caracterización. Se aplicó la misma condición de oxidación TEMPO a la pulpa de madera triturada y el TOCN obtenido se etiquetó como TOCN (pulpa de madera).

Nanocelulosa obtenida a partir de piña (*Ananas comosus* L. Merrill, variedad piña cabezona)

Las hojas de piña se dejaron reposar en agua por un periodo de 12 h con la finalidad de hidratarlas y así facilitar el trabajo mecánico con ayuda del refinador de discos. En función del peso seco, se calculó la cantidad de agua a partir de la Ec. 1. Utilizando 2.5g de material en 100 mL de solución (consistencia de 2.5%) (Ramírez *et al.*, 2018). Se realizó un pretratamiento de hidrólisis ácida 0.5% con el objeto de remover algunos componentes no celulósicos para obtener una celulosa de alta calidad. Se usó un equipo cocedor-desfibrador, aplicando 0.5 % de H₂SO₄ y posteriormente aplicando agua en proporción de 5:1

(agua: material), temperatura de 160 °C, por 60 min (Rivera, 2013). Luego, se *pulpeo* las hojas de piña pretratadas, con una solución de sulfito de sodio, sosa, antraquinona y metanol para disolver y extraer la lignina (Rivera, 2013) con una carga de reactivo del 20%, una relación de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ 70:30, metanol al 20 % v/v, y antraquinona 0.1%, con una temperatura de 170 °C y un tiempo de reacción de 120 min.

La celulosa obtenida fue molida utilizando un molino Kika MF 10 Basic a 4,000 rpm, posteriormente se le realizó una hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 64%, a una temperatura de 45 °C, con agitación constante (360 rpm), en un tiempo de 60 min y para detener la reacción se utilizó 10:1 (agua: solución). Se procedió a realizar lavados sucesivos con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6, a partir de este valor se almacenó la solución sobrenadante, una vez concluida la etapa de centrifugación, la solución fue colocada en la membrana para la diálisis que se efectuó durante 5 días, posteriormente se procedió a un proceso de ultrasonificación por un tiempo de 10 min a 40 °C y en baño de hielo para evitar que la temperatura se elevara a más de 50 °C y, por último, se filtró utilizando papel filtro Alhstrom con tamaño de poro de 1.6 μm . Finalmente se obtuvieron cristales de diámetros de 8.6 nm a 9.2 nm y longitudes de 4 a 600 nm, son mayormente rectos, de superficies lisas, tipo agujas.

Nanocelulosa obtenida a partir de agave (*Agave salmiana*)

Se efectuó la limpieza y corte de la materia fibrosa natural, proceso de molienda y se liofilizó el material. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de la matriz, se preparó NaOH al 5%: se analizaron 25.07 g de NaOH y se depositan en 500 ml de agua desionizada para después ser dispersado colocándolo en una plancha de agitación por mínimo 15 minutos con ayuda de un magneto o agitador. Se procedió a pesar 3.02 g de matriz de agave, la cual se deposita en un matraz bola de 500 ml con 200 ml de agua desionizada y al igual que la solución 5wt % de NaOH se le coloca un agitador magnético para llevar a cabo la dispersión durante 30 minutos. Se empieza a percibir un importante cambio de color en la solución, ya que de ser blanca cristalina pasa a un color verdoso (Rodríguez, 2016).

Hidrólisis básica de la matriz. El procedimiento consistió en llevar la matriz al baño de aceite a una temperatura de 50 °C, esperando que la solución llegara a la temperatura deseada para añadir 22 ml de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno) y 48 ml de agua desionizada y dejar la reacción durante 90 minutos. Todo el procedimiento se realizó en agitación constante. Los resultados mostraron que la extracción de nanocelulosa laminar con diámetro de 60-90 nm fue fácilmente procesable como dispersión coloidal con una cristalinidad mayor al 50% (Rodríguez, 2016).

Otro método ha sido aplicado a otras variedades de agave Vidales (2019). En este caso se aplicó un tratamiento de etanol-agua (70:30 v/v) de Organosolv (OT) para extraer la lignina de las fibras. La temperatura se fijó a 200 °C y la presión se estabilizó a ~ 30 bar y la agitación se ajustó a 150 rpm, la re-

acción duró 90 minutos. La fracción líquida se separó por filtración y la fracción sólida se lavó varias veces hasta que se eliminó el licor negro restante.

Blanqueo total sin cloro. Un tipo de blanqueo total sin cloro en las fibras pretratadas se realizó de la siguiente manera: 1) etapa de oxígeno alcalino, realizada dos veces, con agua a un pH 11, estabilizado con 0.2% en peso, bajo una atmósfera de oxígeno a 6 bar a 98 °C durante 60 minutos. 2) etapa de peróxido con una reacción de quelación secundaria (PQ) usando a 3 M, a pH 11 con 1: 5 (p / v) de ácido pentético (DTPA) como quelante, la reacción se realiza durante 120 minutos a 105 °C y (3) etapa de peróxido alcalino (PO) usando una solución 3 M de a pH 11 y 0.2% en peso de a 98 °C durante 150 min bajo una atmósfera de oxígeno de 6 bar. La pasta blanqueada se lavó varias veces hasta pH neutro después de cada etapa y luego se secó en horno a 50 °C durante 24 h. Antes de elaborar nanofibras de celulosa o nanocristales de celulosa, las fibras blanqueadas se muelen con un molino Retsch utilizando un tamiz de 1 mm y luego se mantuvo dentro de una cámara de acondicionamiento sin humedad a 25 °C.

Hidrólisis ácida mejorada con sonicación. Se realizó utilizando una solución de a 10.2 M (1:15 p/v) a 45 °C durante 60 min en el interior de un baño de sonicación. En este proceso se indujo cavitaciones a 37 kHz. La nanocelulosa se dializó con agua destilada, hasta que se alcanzó un pH neutro. La suspensión CNC se ajustó a una solución al 3% en peso por sonicación directa durante 10 minutos a 20 °C y se almacenó a 5 °C.

Conclusiones

Se han desarrollado varias técnicas para la extracción de nanocelulosa de materiales celulósicos. Los diferentes métodos de extracción dieron como resultado diferencias en los tipos y propiedades de la nanocelulosa obtenida. Tres técnicas fueron exitosas: hidrólisis ácida, enzimática y mecánica.

La hidrólisis ácida con ácido sulfúrico fue la más común en la hidrólisis. No solo puede aislar fuertemente la celulosa nanocristalina, sino que también puede hacer que la nanocelulosa se disperse como un sistema coloidal debido a la esterificación del grupo hidroxilo por los iones sulfato. Algunos factores deben ser controlados para evitar afectar las propiedades de la nanocelulosa: el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de ácido. Como inconveniente de esta hidrólisis, son las aguas residuales ácidas que se generan en el proceso de lavado para neutralizar el valor de pH de la suspensión de nanocelulosa.

En la hidrólisis enzimática, se necesita un tiempo de obtención prolongado. Para solucionar este problema, la hidrólisis enzimática se puede combinar siempre con otros métodos.

Tomando en cuenta las principales barreras económicas de la extracción de nanocelulosa actual, que incluyen: el alto costo de los productos químicos, el costo de producción y mantenimiento de los equipos operados en ambientes

ácidos, el difícil tratamiento de aguas residuales ácidas y el alto consumo de energía para el tratamiento mecánico; la mejor opción para la extracción en un escalado masivo sería el proceso en un solo paso, donde se pueda extraer directamente la nanocelulosa de los residuos de biomasa, problema aún por resolver por la comunidad científica. Es por esto que, la extracción de la celulosa es un campo poco explorado, que atrae el interés de los investigadores y/o tecnólogos para lograr un proceso económico, con seguridad ambiental y un buen rendimiento, y que se produzca industrialmente bajo un desarrollo sustentable.

Referencias

- Araya Rivera, H. A. (2016). *Evaluación técnico-económica de alternativas tecnológicas para la fabricación de nanofibras de celulosa de paja de trigo a escala industrial*, tesis para optar por el título de ingeniero industrial. Universidad Andrés Bello. Facultad de ingeniería. 110.pp. <http://repositorio.unab.cl/xmlui/handle/ria/9160>
- Abdul K. H. P. S., Bhat A. H., Ireana Y. A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr. Polym.* 87: 963-979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot S., Shoseyov O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39:76-88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Abraham E., Deepa B., Pothan L., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., Anandjiwalac. R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86(4): 1468-75. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034>
- Akira I., Tsuguyuki S. y Hayaka F. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1): 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Alemdar, M. Sain. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresour. Technol.*, 99: 1664-1671, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
- Allan, G. G, Krieger B. B, Work D. W. (1980). Dielectric loss microwave degradation of polymers: Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*. 25: 1839-59. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250904>
- An, V. N., Nhan, H. T. C., Tap, T. D., Van, T. T. T. y Van Viet, P. (2020). Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>
- Angellier H., Putaux J. L, Molina-Boisseau S., Dupeyre D., Dufresne A. (2005). *Starch nanocrystal fillers in an acrylic polymer matrix*. Macromolecular Symposia: Wiley Online Library. p. 95-104. <https://doi.org/10.1002/masy.200550310>
- Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(1): 75-82. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00404-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00404-X)

- Asim, M. (2018). *Nanocellulose: preparation method and applications*, cap. 11, 261-276.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M., y Wagberg, L. (2009). Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures. Their surface properties and interaction with water. *Langmuir*, 25(13), 7675-7685. <https://doi.org/10.1021/la900323n>
- Azizi Samir M. A. S, Alloin F, Dufresne A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2): 612-626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
- Bettaieb, F., Khiari, R., Hassan, M. L., Belgacem, M. N., Bras, J., Dufresne, A., Mheni, M. F. (2015). Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. *Ind. Crops Prod.*, 72: 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.038>
- Barcelos, C. A., Rocha, V. A., Groposo, C., Castro, A. M., Pereira, N. Jr. (2015). Enzymes and accessory proteins involved in the hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production. *Mycol. Curr. Futur. Dev.*, 1: 23-56.
- Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2): 1048-54. <https://doi.org/10.1021/bm049300p>
- Beltramino H. F. (2016). *Enzymatic-assisted preparation of nanocrystalline cellulose from non-wood fibers*. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. <http://hdl.handle.net/2117/107068>
- Bester, L. M. (2018). *Development and optimisation of a process for cellulose nanoparticle production from waste paper sludge with enzymatic hydrolysis as an integral part*. Tesis doctoral. Stellenbosch: Stellenbosch University. <http://hdl.handle.net/10019.1/105039>
- Bhat, M. K., Bhat, S. (1997). Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. *Biotechnol. Adv.*, 15: 583-620.
- Bhawna S., El Barbary, H., Barakat M. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate polymers*, 134: 581-589. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.031>
- Bolio L. G. I. Valadez-G. A; Veleva L. y Adreeva A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(2): 291-299. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v10n2/v10n2a13.pdf>
- Bondeson D., Mathew A., Oksman K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13: 171-80. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., y Kenny, J. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
- Budarin V. L., Clark J. H., Lanigan B. A., Shuttleworth P., Macquarrie D. J. (2010). Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource technology*. 101: 3776-3739. [34e](https://eu-</p></div><div data-bbox=)

- ropepmc.org/article/MED/20093017
- Carchi M. D. (2014). *Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa*. Tesis para obtener el grado de ingeniero químico. Universidad de Cuenca. Ecuador. 77pp. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/5292>
- Camargo, L. A., Pereira, S., Correa, A. C., Farinas, C. S., Marconcini, J. M. y Mattoso, L. H. (2016). Feasibility of manufacturing cellulose nanocrystals from the solid residues of second-generation ethanol production from sugarcane bagasse. *Bio-Energy Research*, 9: 894-906.
- Carroll, A. y Somerville, C. (2009). Cellulosic biofuels. *Annual Review of Plant Biology*, 60(1): 165-182. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.043008.092125>
- Cataño R. E. H. (2009). *Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales*. Trabajo para obtener el grado de ingeniero químico. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía Sede Medellín. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/2582>
- Cazaurang, M., Peraza, S., Cruz, R. C. A. (1990). Dissolving grade pulps from henequen fiber. *Cellulose Chemistry and Technology*, 24(5): 629-638. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=5214310>
- Cerrutti, P., y Foresti, M. L. (2016). La nanocelulosa bacteriana: una gran promesa para aplicaciones en el área biomédica. *Iberoamérica Divulga*, 1. Facultad de Ingeniería. UBA. ITPN. CONICET. <https://www.conicet.gov.ar/nanocelulosa-bacteriana-una-gran-promesa-para-aplicaciones-en-el-area-biomedica/>
- Chandra, J., George, N., Narayanankutty, S.K. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydr. Polym.*, 142: 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.015>
- Charreau, H., Foresti, M. L. y Vazquez, A. (2013). Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent Patents on Nanotechnology*, 7: 56-80.
- Chen, L., Zhu, J. Y., Baez, C., Kitin, P., Elder, T. (2016a). Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chem.* 18(13): 3835-3843. <https://doi.org/10.1039/c6gc00687f>
- Chen, Y., Wan, J., Wu, Q., Ma, Y., Huang, M. (2016b). Effect of recycling on fundamental properties of hardwood and wheat straw pulp fibers, and of handsheets made thereof. *Cellul. Chem. Technol.* 50(910): 1061-1067.
- Chen, Y. W., Lee, H. V., Juan, J. C., Phang, S. M. (2016c). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. *Carbohydr. Polym.* 151: 1210-1219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.083>
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Hu, S., Ren, Z., Zhu, M. (2017). Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6): 4656-4664. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03194>
- Cherian B. M, Pothan L. A., Nguyen-Chung T., Mennig Gn, Kottaisamy M., Thomas S. (2008). A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers

- from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14): 5617-27. <https://doi.org/10.1021/jf8003674>
- Cherian B. M., Leão A. L., De Souza S. F., Thomas S., Pothan L. A., Kottaisamy M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3):720-725. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046>
- Clark D.E., Folz D.C., West J.K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2):153-158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00768-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00768-1)
- Cury R, K., Aguas M, Y., Martinez M, A., Olivero V, R., y Chams Ch, L. (2017). Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *Revista Colombiana de Ciencia Animal – RECIA*, 9(S1), 122-132. <https://doi.org/10.24188/recia.v9.nS.2017.530>
- De Campos A., Correa A. C., Cannella D., De M. Teixeira E., Marconcini J. M., Dufresne A., Luiz H. C. Mattoso, P. C., y Sanadi A. R. (2013). Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Cellulose*, 20: 1491-1500. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9909-3>
- De Figueirêdo, M. C. B., de Freitas Rosa, M., Ugaya, C. M. L., de Souza, M. D. S. M., Da Silva Braid, A. C. C. y De Melo, L. F. L. (2012). Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production*, 35: 130-139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.033>
- De Moraes Teixeira., Corrêa, A. C., Manzoli, A., De Lima Leite, F., De Oliveira, C. R., y Mattoso, L. H. (2016). Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17(3): 595-606. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9403-0>
- Deepa B., Abraham E., Cherian B. M., Bismarck A., Blaker J. J, Pothan L. A., Lopes L. A., Ferreira de S. S., Kottaisamy M. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource technology*, 102 (2): 1988-97. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.030>
- Dong X. M, Revol J. F., Gray D. G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5: 19-32. <https://doi.org/10.1023/A:1009260511939>
- EcuRed (2015). *Nanocelulosa*. <https://www.ecured.cu/index.php?title=Nanocelulosa&oldid=2541280>
- Edgar, C. D. y Gray, D. G. (2003). Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 10: 299-306. <https://doi.org/10.1023/A:1027333928715>
- Eichhorn S., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N., Capadona J., Rowan S., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund L. A. y Peijs T. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45: 1-33. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-009-3874-0>
- Espino, E., Cakir, M., Domenek, S., Román-Gutiérrez, A. D., Belgacem, N., Bras, J.

- (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana* and barley. *Ind. Crops Prod.*, 62: 552-559. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.017>
- Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P., Rodríguez, A. (2016). Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose*, 23(1): 837-852. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>
- Fan J., De Bruyn M., Budarin V. L., Gronnow M. J., Shuttleworth P. S., Breeden S., Duncan J. Macquarrie D. J. y James H. Clark J. H. (2013). Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (32): 11728-11731. <https://doi.org/10.1021/ja4056273>
- Faradilla, R. F., Lee, G., Rawal, A., Hutomo, T., Stenzel, M. H., Arcot, J. (2016). Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 23(5): 3023-3037. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1025-8>
- Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., Schwegler-Berry, D. (2009). Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chem.*, 11: 1808-1814.
- Flauzino Neto W. P., Silvério H. A., Dantas N. O., Pasquini D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42: 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
- Frone A. N., Panaitescu D. M., Donescu D. (2011). Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. *UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73 (2): 133-52. https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs/arhiva/rez77363.pdf
- Galeana O. A. (2017). *Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos sólidos orgánicos agrícolas para la producción de biomateriales que puedan sustituir a las fibras sintéticas*. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México. 118 pp. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000768260
- Gerbec J. A., Magana D., Washington A., Strouse G. F. (2005). Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 127(45): 15791-800. <https://doi.org/10.1021/ja052463g>
- Ghanbarian, R. M., Nabizadeh, S., Nasseri, F., Shemirani, A. H., Mahvi, M. H., Beyki, A. M. (2017). Potential of amino-riched nano-structured for biosorption of toxic Cr (VI): modeling, kinetic, equilibrium and comparing studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 104: 465-480, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.060>
- Guiotoku M., Rambo C., Hansel F., Magalhães W., Hotza D. (2009). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Letters*, 63(30): 2707-2709. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.049>
- Ha S. H., Mai N. L., An G., Koo Y.-M. (2011). Microwave-assisted pretreatment of cellulose in ionic liquid for accelerated enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, 102(2): 1214-1219. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.108>

- Haafiz, M. M., Eichhorn, S. J., Hassan, A. y Jawaid, M. (2013). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate polymers*, 93(2): 628-634. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.035>
- Habibi, Y., (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, 43(5): 1519-1542. <https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
- Hattallia, S., Benaboura, A., Ham-Pichavant, F., Nourmamode, A., Castellan, A. (2002). Adding value to alfa grass (*Stipa tenacissima* L.), soda lignin as phenolic resins. *Lignin characterization. Polymer Degradation and Stability*, 75: 259-264.
- Henriksson M., Henriksson G., Berglund L., Lindström T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8): 3434-41. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., Pasquini, D. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *J. Environ. Manage.*, 121: 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>
- Hermiati E., Mangunwidjaja D., Sunarti T., Suparno O., Prasetya B. (2012). Microwave-assisted acid hydrolysis of starch polymer in cassava pulp in the presence of activated carbon. *Procedia Chemistry*, 4: 238-244. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.033>
- Hoareau W., Trindada W. G., Siegmund B., Castellan A., Frollini E. (2004). Sugar-cane bagasse and curaua lignins oxidatized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 86: 567-576. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.07.005>
- Hou A., Wang X., Wu L. (2008). Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 74: 934-7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.011>
- Islam, M. S., Kao, N., Bhattacharya, S. N., Gupta, R., Bhattacharjee, P. K. (2017a). Effect of low pressure, alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80: 820-834. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.042>
- Islam, M. U., Ullah, M. W., Khan, S., Shah, N., Park, J. K. (2017b). Strategies for cost effective and enhanced production of bacterial cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.*, 102: 1166-1173. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.110>
- Islam M.S., Chen L., Sisler J., Tam K. C. (2018). Cellulose nanocrystal (CNC)-inorganic hybrid systems: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(6): 864-883. <https://doi.org/10.1039/C7TB03016A>
- Istomin, A. V., Demina, T. S., Subcheva, E. N., Akopova, T. A., Zelenetskii, A. N. (2016). Nanocrystalline cellulose from flax stalks: preparation, structure, and use. *Fibre Chem.*, 48(3): 199-201. <https://doi.org/10.1007/s10692-016-9767-5>
- Janardhnan S., Sain M. M. (2007). Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. *BioResources*, 1(2): 176-88. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/isolation-of-cellulose-microfibrils-an-enzymatic-approach/>
- Jiang, F., Kondo, T., Hsieh, Y.L. (2016). Rice straw cellulose nanofibrils via aqueous

- counter collision and differential centrifugation and their self-assembled structures. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(3): 1697-1706. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01653>
- Kalia S., Boufi S., Celli A., Kango S. (2014). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1): 5-31. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-013-3112-9>
- Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., Chaabouni, S. E. (2016). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Ind. Crops Prod.*, 87: 287-296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.060>
- Kappe C. O. (2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46): 6250-6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- Karimi, S., Tahir, P. M., Karimi, A., Dufresne, A., Abdulkhali, A. (2014). Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: a comprehensive approach from micro to nano. *Carbohydr. Polym.*, 101: 878-885. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.106>
- Kaur M., Santos K., y Praveen S. (2018). Chemically modified nanocellulose from rice husk: synthesis and characterisation. *Advances in Research*, 1-11. <https://doi.org/10.9734/AIR/2018/38934>
- Kaushik, M., Moores, A., (2016). Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chem.* 18(3), 622-637. <https://doi.org/10.1039/c5gc02500a>
- Kargazadeh, H.; Ioelovich, M.; Ahmad, I.; Thomas, S.; Dufresne, A. (2017). Methods for extraction of nanocellulose from various sources, *Handb. Nanocellulose Cellul. Nanocomposites*, 1-49. <https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>
- Keerati-U-Rai M., Corredig M. (2009). Effect of dynamic high-pressure homogenization on the aggregation state of soy protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(9): 3556-62. <https://doi.org/10.1021/jf803562q>
- Keijsers, E. R., Yilmaz, G., y Van Dam J. E. (2013). The cellulose resource matrix. *Carbohydrate polymers*, 93(1): 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.110>
- Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Aprilia, N.; Mustapha, V.; Hossain, S.; Islam, N.; Dungani, R (2014). Nanocellulose-based polymer nanocomposite: isolation, characterization and applications. *Nanocellulose Polym. Nanocomposites*, 273-309. <https://doi.org/10.1002/9781118872246.ch11>
- Khalil H. A., Davoudpour Y., Islam M. N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., y Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate polymers*, 99: 649-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Kim H. J., Lee S., Kim J., Mitchell R. J., y Lee, J. H. (2013). Environmentally friendly pretreatment of plant biomass by planetary and attrition milling. *Bioresour. technology*, 144, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.090>
- Kloser E., Gray D. G. (2010). Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly (ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir*, 26(16): 13450-13456. <https://doi.org/10.1021/la101795s>

- Kos T., Anžlovar A., Kunaver M., Huskić M., Žagar E. (2014). Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. *Cellulose*, 21(4): 2579-2585. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0315-2>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3713–3729.
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., y Bras J. (2012). Microfibrillated cellulose –Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2): 735-764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., y Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. Article ID 631013. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>
- Leite, A. L., Zanon, C.D., Menegalli, F. C. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. *Carbohydr. Polym.*, 157: 962-970. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.048>
- Lemieux P. M., Lutes C. C., y Santoianni D. A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in energy and combustion science*, 30(1): 1-32. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.08.001>
- Leonelli C., y Mason T. J. (2010). Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(9): 885-900. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydr. Polym.* 76(1): 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>
- Li Q., McGinnis S., Sydnor C., Wong A., y Rennecker S. (2013). Nanocellulose life cycle assessment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8): 919-928. <https://doi.org/10.1021/sc4000225>
- Liu Q. (2017). *Isolation and characterization of nanocelluloses from wheat straw and their application in agricultural water-saving materials*. Tesis doctoral. Université de Liège, Liège, Belgique. <http://hdl.handle.net/2268/216283>
- Lu H., Gui Y., Zheng L., y Liu X. (2013). Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, 50(1): 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.013>
- Lu, P., Hsieh, Y. L. (2012a). Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.*, 87(4): 2546-2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.023>
- Lu, P., Hsieh, Y. L. (2012b). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydr. Polym.*, 87(1): 564-573. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>
- Malucelli, L.C., Lacerda, L.G., Dziedzic, M., da Silva Carvalho Filho, M.A. (2017). Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agroindustrial residues: a review of recent research. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 16(1): 131-145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9423-4>

- Marchessault, R. H., Malhotra S. L., Jones A. Y. y Perovic A. (1991). Steam explosion: a refining process for lignocellulosics. En Foher B., Marzetti A., Crescenzi V. Gordon (eds.), *Steam explosion techniques. Fundamentals and industrial applications*. Amsterdam: Breach Science Publishers, 1-19.
- Mariano, M., Cercená, R., Soldi, V. (2016). Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Ind. Crops Prod.*, 94: 454-462. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>
- Martelli-Tosi, M., Torricillas, M. da S., Martins, M. A., Assis, O. B. G. de, Tapia-Blácido, D. R. (2016). Using commercial enzymes to produce cellulose nanofibers from soybean straw. *J. Nanomater.*, 1-10.
- Maurat, D. E. C. (2014). Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa. *J. Chem. Inf. Model*, 77. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/5292/1/tesis.pdf>
- Mejías, B. N., Orozco G. E., y Galáan H. N. (2016). Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(6): 27-41. http://www.ecorfan.org/spain/researchjournals/Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales/vol2num6/Revista_de_Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales_V2_N6.pdf
- Meléndez, A. G. R., Mestizo, F. A. C., Vega, J. C. B. y Betancourt, M. A. M. (2017). Aprovechamiento energético integral de la *Eichhornia crassipes* (Buchón de agua)-Integral energetic use of *Echornia crassipes*. *Ingenium Revista de la facultad de ingeniería*, 18(35): 134-152.
- Mishra R. K., Sabu, A., Tiwari. S. K. (2018). Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: status and prospect. *J. Saudi Chem. Soc.*, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>
- Mondal S. (2017). Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials, *Carbohydr. Polym.*, 163: 301-316. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.050>
- Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., y Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7): 3941-3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>
- Morais, J. P. S., De Freitas Rosa, M., Nascimento, L. D., Do Nascimento, D. M., y Casales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate polymers*, 91(1): 229-235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.010>
- Muñoz B. B. (2018). *Síntesis y caracterización de nanocelulosas de orígenes diversos*. Trabajo en opción al título de ingeniería química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. 115 pp. <http://hdl.handle.net/2117/120299>
- Naik S. N., Goud V. V., Rout P. K., y Dalai A. K. (2010). Production of first and second generations biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2): 578-597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Nakagaito, A. N., y Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, 78(4): 547-552.

- <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2453-5>
- Nascimento D. M., Nunes Y. L., Figueirêdo M. C., De Azeredo H. M., Aouada F. A., Feitosa J. P., y Dufresne A. (2018). Nanocellulose nanocomposite hydrogels: technological and environmental issues. *Green Chemistry*, 20(11): 2428-2448. <https://doi.org/10.1039/C8GC00205C>
- Nechyporchuk O., Belgacem M. N., y Bras J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93: 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- O'Sullivan A. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4: 173-207. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>
- Oghbaei M, Mirzaee O. (2010). Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 494: 175-89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>
- Ovalle-Serrano S. A., Blanco-Tirado C. y Combariza M. Y. (2018). Exploring the composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25: 151-165. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1599-9>
- Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Österberg M., J Ruokolainen, J Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6): 1934-41. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>
- Penttilä P. A., Várnai A., Fernández M., Kontro I., Liljeström V., Lindner P., Siika-aho M., Viikari L. y Serimaa R. (2013). Small-angle scattering study of structural changes in the microfibril network of nanocellulose during enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 20: 1031-1040. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9899-1>
- Peñaranda G. L. V, Giraldo Abad P, Montenegro G. S. P, y Giraldo A. P. A. (2017). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(2): 2-10. <https://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/article/view/2040/2251>
- Phanthong, P; Reubroycharoen, P; Hao, X; Xu, G; Abudula, A.; Guan, G. (2018). Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resour. Convers.*, 1: 32-43, <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Prieto E. (2013). Nanocelulosa cristalina. *Arquitectura Viva*, I(8): 12-15. <http://www.arquitecturaviva.com/Info/News/Details/4859>
- Puangsin, B., Soeta, H., Saito, T., Isogai, A. (2017). Characterization of cellulose nanofibrils prepared by direct TEMPO-mediated oxidation of hemp bast. *Cellulose*, 24(9): 3767-3775. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1390-y>
- Pulido B. E., Morales C. B., Zamudio A. M., y Lugo del Angel F. (2016). Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*). *Revista de Energía Química y Física*, 3(6): 31-38. http://www.ecorfan.org/bolivia/research-journals/Energia_Quimica_y_Fisica/vol3num6/Revista_Energia_Quimica_Fisica_V3_N6.pdf
- Ramezani Kakroodi, A., Panthapulakkal, S., Sain, M., Asiri, A. (2015). Cellulose nanofibers from the skin of beavertail cactus, *Opuntia basilaris*, as reinforcements

- for polyvinyl alcohol. *J. Appl. Polym. Sci.* 132(36). <https://doi.org/10.1002/app.42499>
- Revol, J.-F., Bradford, H. Giasson J., Marchessault, R.H., Gray, D.G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3): 170-172, ISSN 0141-8130. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80008-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80008-X)
- Ramírez D. E. A., Bolio L. I. G., Ramírez C. R., Veleva, C. L., Valerio C. C. (2018). Obtención de celulosa (ASAM) y nanocelulosa (H₂SO₄) a partir de hojas de piña. *Journal CIM*, 6(1). Coloquio de Investigación Multidisciplinaria. ISSN 2007-8102. https://ac3c71a-81c6-4fcd-81e9-262d3bfcad8.filesusr.com/ugd/d1e662_426705887e4f4cc2bca477718655beb6.pdf
- Ramírez-Carmona M., y Muñoz-Blandón O. (2016). Agroindustrial waste cellulose using fermented broth of white rot fungi. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1): 23-31. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382016000100023&lng=es&tlng=en
- Rahimi, K. S. M.; Brown, R. J.; Tsuzuki, T.; Rainey, T. J. (2016). A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 7. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/035004>
- Rånby B. G. (1951). Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, 11: 158-64. <https://doi.org/10.1039/DF9511100158>
- Rebouillat S., Pla F. (2013). State of the art manufacturing and engineering of nanocelulose: a review of available data and industrial applications. *Journal of Biomaterials & Nanobiotechnology* 4(2): 165-188. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.42022>
- Regan C. (2019). *Comparative analysis of methods for producing nanocelulose from wheat straw and bran, with co-extraction of valuable products*. Tesis presentada en requerimientos parciales para la obtención del grado. Facultad de Ingeniería de la Stellenbosch University. Stellenbosch University. <https://scholar.sun.ac.za>
- Rehman M. S. U., Kim I., Chisti Y., Han J.-I. (2013). Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 30(2):1 391-1410. https://www.researchgate.net/publication/236330168_Use_of_ultrasound_in_the_production_of_bioethanol_from_lignocellulosic_biomass
- Rezanezhad, R., Nooroddin, N., Ghasem, A. (2013). Isolation of nanocelulose from rice waste via ultrasonication. "nanocelulose from straw". *Lignocelulose*, 2(1): 282-291. http://lignocelulose.sbu.ac.ir/Issue%2004/Ligno74_Rezanezhad_2013_Nanocelulose%20from%20Rice%20Waste_282_291_MAH_FD.V.pdf
- Ribeiro, R. S. A, Pohlmann B. C., Calado V., Bojorge N., Pereira Jr. N. (2019). Production of nanocelulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Eng Life Sci.* 19: 279-291. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>
- Rivera M. J. P. (2013). *Estudios sobre el comportamiento de la madera del huizache (Acacia farnesiana), en procesos de pulpeo, enfocados hacia la producción de α -celulosa para derivados*. Tesis ara el grado de ingeniero químico, Departamento de Inge-

- nería Química. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco.
- Rodríguez L. C. Y. (2016). *Obtención de nanocelulosa a partir del Agave salmiana y su uso en la preparación de películas conductoras*. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. 56pp. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/18036>
- Roman M., Winter W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5): 1671-1677. <https://doi.org/10.1021/bm034519+>
- Rosa M., Medeiros E., Malmonge J., Gregorski K. S., Wood D., Mattoso L. H. C., Glenn G., Orts W. J., Imam. S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1): 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>
- Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6): 1687-91. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Sánchez O. A. (2015). *Síntesis de nanopartículas derivadas de biopolímeros extraídos de biomasa por métodos térmicos*. Tesis presentada en opción al grado de maestría en ciencias. Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas. 86 pp. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/9397>
- Santos L. J. J., y Silva A. C. A. (2019). *Obtención de nanocelulosa a partir de la cascarrilla de arroz mediante hidrólisis ácida*. Tesis doctoral, Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/re dug/40057/1/401-1370%20-20obten%20nanocelulosa%20a%20partir%20cascarilla%20arroz%20mediante%20hidr%C3%B3lisis%20%C3%A1cida.pdf>
- Shamskar K. R., Heidari, H., y Rashidi A. (2016). Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. *Industrial Crops and Products*, 93: 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.044>
- Sharma, A.; Thakur, M.; Bhattacharya, M.; Mandal, T. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites—a review. *Biotechnol. Reports*, 21. e00316. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>
- Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., Kargarzadeh, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr. Polym.*, 88(2): 772-779. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.062>
- Singh R. P y Park, R., Kraft. (1980). *Pulp bleaching and recovery process*. EU Patente US4196043A. <https://patents.google.com/patent/US4196043A/en>
- Singh V., Kumar P., Sanghi R. (2012). Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides. A review. *Progress in Polymer Science*, 37: 340-64. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.005>
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4): 728-765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>
- Siró I., Plackett D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17: 459-494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>

- Song, Q., Winter, W. T., Bujanovic, B. M., Amidon, T. E. (2014). Nanofibrillated cellulose (NFC): a high-value co-product that improves the economics of cellulosic ethanol production. *Energies*, 7: 607-618.
- Soni B., Mahmoud E. B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate Polymers*, 134: 581-589. region. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.0310144>
- Sonia A., Priya Dasan K. (2013). Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibrils obtained from *Hibiscus sabdariffa*. *Carbohydrate Polymers*, 92(1): 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.015>
- Sun J. X., Sun X. F., Zhao H., Sun R. C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84: 331-339. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.008>
- Sun, R. C., Sun, X. F., Fowler, P., Tomkinson, J. (2002). Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. *European Polymer Journal*, 38(7): 1399-1407.
- Sun, R. (2010). Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. *Elsevier*, 15-17. <https://www.sciencedirect.com/book/9780444532343/cereal-straw-as-a-resource-for-sustainable-biomaterials-and-biofuels>
- Syafri, E., Kasim, A., Abrial, H., Asben, A. (2018). Cellulose nanofibers isolation and characterization from ramie using a chemical-ultrasonic treatment. *J. Nat. Fib.*, 1-11. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1455073>
- Tabil, L., Adepa P. y Kashaninejad M. (2011). Biomass feedstock pre-processing-Part 1: pre-treatment. *Biofuel's Engineering Process Technology*. <https://doi.org/10.5772/17086>
- Teixeira, R. S. S., Silva, A. S. Da, Jang, J.-H., Kim, H.-W., Ishikawa, K., Endo, T., Bon, E. P. S. (2015). Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 128: 75-8.
- Tshikovhi, A., Shivani B. M., Ajay K. M. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152: 616-632. ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.221>
- Thaherzadeh, M. y Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal Molecular Science*, 9: 1621-1651.
- Thomas, M. G., Abraham, E., Jyotishkumar, P., Maria, H. J., Pothan, L. A., Thomas, S. (2015). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: preparation and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, 81: 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053>
- Tsukamoto, J., Durán, N., Tasic, L. (2013). Nanocellulose and bioethanol production from orange waste using isolated microorganisms. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24: 1537-1543.
- Urena B. E. E. (2011). *Cellulose nanocrystals properties and applications in renewable nano-*

- composites. Tesis. Carolina del Sur: Clemson University, Tiger Prints. https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/704/
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes J., Olayo R., Herrera-Franco P. J. (1999). Effect of fibre surface treatment on the fibre-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Elsevier*, 30(3): 309-320. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00054-7)
- Valencia P. J. (2015). Revolución de los bionanomateriales. *Divulgación*, 54. <https://doi.org/10.5772/17086>
- Vargas C. Y. A., y Pérez P. L. I. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 1(1): 59-72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>
- Vidales C. H. (2019). *Métodos de extracción de nanocelulosa a partir de residuos de Agave spp.* Tesis en opción al título de técnico superior universitario en química área biotecnología. Universidad Tecnológica del Valle de Toluca. Unidad Académica de Capulhuac. 48 pp. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>
- Vignon M., Garcia-Jaldon C., Dupeyre D. (1995). Steam explosion of woody hemp chenevotte. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6): 395-404. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(96\)81852-6](https://doi.org/10.1016/0141-8130(96)81852-6)
- Wan Z., Xiong Z., Ren H., Huang Y., Liu H., Xiong H., Wu Y., Han J. (2011) Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers*. 83: 264-269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.048>
- Wang B., Sain M. (2007). The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *BioResources*, 2(3): 371-88. <https://bioresearch.cnr.ncsu.edu/resources/the-effect-of-chemically-coated-nanofiber-reinforcement-on-biopolymer-based-nanocomposites/>
- Wang Z., Sun X.-x, Lian Z.-x, Wang X.-x, Zhou J., Ma Z. (2012). The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline wheat-bran cellulose film. *Journal of Food Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.036>
- Wang Z., Yao Z. J., Zhou J., y Zhang, Y. (2017). Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 157: 945-952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.044>
- Wu Y., Fu Z., Yin D., Xu Q., Liu F., Lu C., Mao L. (2010). Microwave-assisted hydrolysis of crystalline cellulose catalyzed by biomass char sulfonic acids. *Green Chemistry*, 12: 696-700. <https://doi.org/10.1039/B917807D>
- Xu, C., Zhu, S., Xing, C., Li, D., Zhu, N., Zhou, H. (2015). Isolation and properties of cellulose nanofibrils from coconut palm petioles by different mechanical process. *Plos One*, 10(4): e0122123. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122123>
- Xu Q., Y. Gao, M. Qin, K. Wu, Y. Fu y J. Zhao, (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*, 60: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.038>
- Yin H., Yamamoto T., Wada Y., Yanagida S. (2004). Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials Chemistry*

- and Physics*, 83: 66-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.006>
- Zakikhani P, Zahari R., Sultan M. T. H., Majid D. L. (2014). Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites. *Materials and Design*, 63: 820-828. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.058>
- Zanella S.R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* 5(1). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>