Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 70 (2018): 30-46

REVALORIZACIÓN DE LA BIOMASA VEGETAL: NANOREFUERZOS Y CRISTALES LÍQUIDOS DE CELULOSA

Mirta I. Aranguren

Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),
Depto. Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería,
Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones
Científicas y Técnicas
Av. Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina
(E-mail: marangur@fi.mdp.edu.ar)

Resumen

La celulosa, el biopolímero más abundante en la naturaleza, ha acompañado la evolución de la humanidad desde su inicio, y su uso sostenible e inteligente está dando lugar a un número creciente de materiales con notables propiedades. En este trabajo, se presentan diferentes ejemplos: suspensiones líquidas, nanocompuestos y films. Los ejemplos elegidos permiten la discusión de las características de dos tipos de nanocelulosas: celulosa microfibrilar (MFC) y nanocristales de celulosa (CNC), así como de los resultados obtenidos al usarlas como modificadores de la viscosidad, refuerzos de nanocompuestos poliméricos y como responsables de las respuestas ópticas funcionales de suspensiones líquidas y films. Concentraciones tan bajas como 0.5-10% en peso de estas nanocelulosas pueden llevar a valores de propiedades mecánicas que son varias veces mayores que los medidos para los polímeros puros. El control y el ajuste de las estructuras obtenidas a partir del autoensamblaje de los CNC conducen a films transparentes e iridiscentes. El uso eficiente de la materia prima que es biodegradable, no tóxica, abundante y disponible en todo el mundo (biomasa vegetal) para desarrollar materiales con nuevas propiedades estructurales y funcionales es entonces, tanto un desafío como una necesidad.

Palabras clave: nanocelulosa, celulosa microfibrilar, nanocristales de celulosa, bionanocompuestos, cristales líquidos quirales.

Abstract

Revalorization of the vegetable biomass: Nanoreinforcements and liquid crystals from cellulose. Cellulose, the most abundant biopolymer in nature, has accompanied the evolution of humankind since its beginning, and its sustainable and intelligent use is leading to an increasing number of materials with remarkable properties. In this work, different examples are presented: liquid suspensions, nanocomposites and films. The chosen examples allow the discussion of the characteristics of two types of

nanocelluloses: microfibrillar cellulose (MFC) and cellulose nanocrystals (CNC) and the results of using them as viscosity modifiers, reinforcements of polymer nanocomposites and as the source of optical functional responses in liquid suspensions and in films. Concentrations as low as 0.5-10 wt.% of these nanocelluloses can lead to values of mechanical properties that are several times those measured for the neat polymers. The control and tailoring of the structures obtained from the self-assembly of CNC lead to transparent and iridiscent films. The efficient use of the biodegradable, non-toxic, abundant and world-wide available raw material (vegetable biomass) to develop materials with new structural and functional properties is then, as much a challenge as it is a necessity.

Key words: nanocellulose, microfibrillar cellulose, cellulose nanocrystals, bionanocomposites, chiral liquid crystals.

Introducción

A partir de los años '90 se comenzaron a revalorizar las fibras vegetales, que son de por sí materiales compuestos de celulosa (el componente que aporta las fibras) con material ligante y otros componentes menores (lignina, hemicelulosas y otros). Las fibras vegetales son resistentes, renovables, biodegradables y su incineración (si este fuese su destino final) no incide en el contenido de CO_2 en la atmósfera, ya que se devuelve parte del que tomaron durante su desarrollo en el proceso de fotosíntesis. Estas fibras son livianas; la densidad de una fibra vegetal no supera 1.5 g/cm^3 (aproximadamente la densidad de la celulosa), y es mucho menor que la de la fibra de vidrio usada tradicionalmente en la fabricación de compuestos. Finalmente, son menos abrasivas que las últimas y por lo tanto menos agresivas con los equipos durante el proceso de preparación del compuesto [1, 2]. Todo esto llevó a que las industrias de la construcción, el mueble y la automotriz incorporaran fibras vegetales (incluyendo la harina y las fibras de madera) en sus productos.

A fines del siglo pasado y comienzo del XXI, la capacidad para generar y estudiar las propiedades novedosas de diferentes nanomateriales, desencadenó un crecimiento explosivo del interés por usar celulosa (el componente principal de las fibras vegetales) como fuente de nanopartículas. La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza con una producción estimada de unas 7.5 x 10^{10} toneladas/año [3]. Si bien los polímeros de celulosa tienen una larga historia (ej.: acetato de celulosa, celofán), y las fibras de celulosa han sido utilizadas en la fabricación de papel por siglos, el estudio de suspensiones coloidales de nanocelulosa sólo había aparecido en algunos trabajos pioneros que no habían tenido mucha repercusión en su momento [4] y cuyo interés se fortaleció varias décadas después [5].

En esta presentación, se pretende hacer un breve resumen de algunas de las características de la nanocelulosa, un material bio-generado, biodegradable,

no tóxico y sustentable, que está recibiendo una enorme atención en los ámbitos académico e industrial por su potencialidad como material de refuerzo y por su capacidad de autoensamblado.

Celulosa microfibrilar y nanocristales de celulosa

El término nanocelulosa se usa para englobar las variedades de nanofibras/nanopartículas obtenibles según diferentes métodos. Globalmente, la obtención de nanocelulosas se realiza mediante un proceso "top-down" que consiste en separar las fibrillas que conforman las fibras de celulosa, las que a su vez se obtienen de las fibras técnicas lignocelulósicas. En un proceso sustentable los otros componentes pueden recuperarse para otros usos específicos (el aprovechamiento integral de los productos es uno de los objetivos de la biorefinería). Además de su baja densidad, las nanocelulosas tienen un bajo coeficiente de expansión térmica (~10^{-7} K^{-1}), alta transparencia óptica y excelentes propiedades mecánicas (módulo elástico en la dirección axial de las fibrillas ~ 150 GPa), lo que sumado a su amplia disponibilidad explica el interés generado [6].

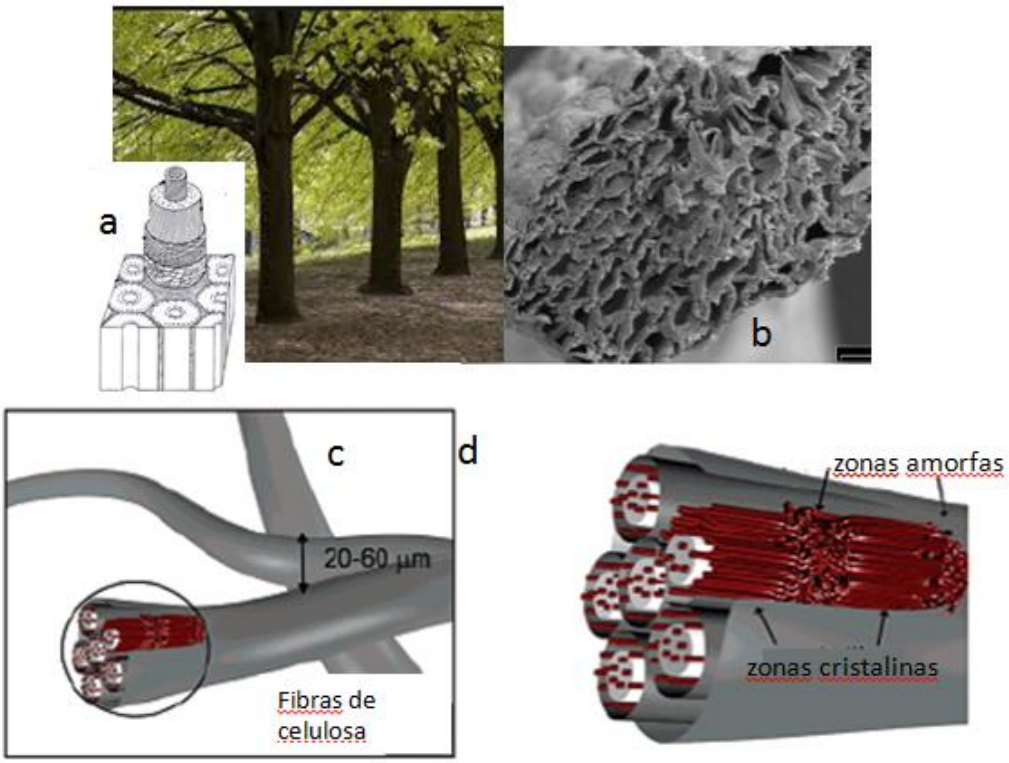

Fig. 1. Estructura jerárquica en madera, mostrando la diferente orientación de las fibras de celulosa en las distintas capas de la pared celular (**a**), micrografía de un haz de fibras de sisal (**b**), representación esquemática de fibras de celulosa (**c**) y ampliación (**d**) que muestra las zonas amorfas y cristalinas presentes en las fibrillas. [(c) y (d): figuras adaptadas, con autorización, de refer. [7]. Copyright 2007 *American Chemical Society*].

La Figura 1 muestra la estructura que debe de-construirse para obtener las fibrillas. Para ello se utilizan métodos similares a los utilizados en la industria papelera (ej.: pulpado, purificación, etc.), por ejemplo métodos mecánicos intensivos, combinación de métodos químicos y mecánicos o enzimáticos y mecánicos. De esta forma es posible obener celulosa microfibrilar (MFC) y, acidólisis mediante, nanocristales de celulosa (CNC), que son las dos formas de nanocelulosa en las que se va a enfocar este artículo.

La Figura 2a muestra una imagen TEM de MFC, que aparece como una red enmarañada de fibrillas. El espesor de estas fibrillas suele variar entre 20 y 50 nm mientras que su longitud es de varios micrones. La imagen sugiere que pueden doblarse con relativa facilidad y eso es porque en su estructura conviven dominios cristalinos y amorfos (Fig. 1d), y estos últimos son los responsables de la flexibilidad observada. La Figura 2b corresponde a una imagen TEM de CNC. Estos se obtienen por ataque ácido controlado de los dominios amorfos de las fibrillas y en general aplicación de energía mecánica para dispersar los nanocristales obtenidos. Habitualmente se utiliza ácido sulfúrico concentrado y se limita el ataque a la celulosa, mediante el control de la temperatura y el tiempo de la reacción. Los cristales obtenidos tienen grupos sulfato sobre su superficie lo que hace que las suspensiones acuosas resultantes sean muy estables por lo voluminoso de los aniones sulfato y la repulsión de las cargas superficiales. A diferencia de la MFC, los CNC tienen aspecto de bastones rígidos o pequeñas agujas, con un espesor aproximado de entre 3 y 15 nm (no son cilindros como suelen representarse para simplificar la estructura) y longitud en el orden de los cientos de nanometros.

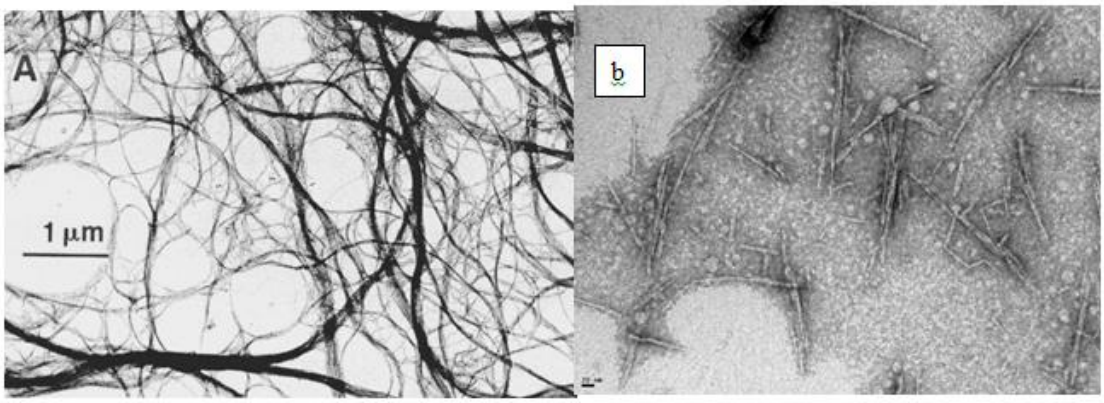

Fig. 2. (**a**) Imagen TEM de una celulosa microfobrilar obtenida de remolacha azucarera [adaptada de refer. [8]] (**b**) Imagen TEM de nanocristales de celulosa (la escala abajo a la izquierda corresponde a 20 nm).

Cualquiera de estas formas de nanocelulosa puede ser modificada químicamente usando los mismos métodos ya conocidos para carbohidratos. Así puede modificarse la superficie de una nanocelulosa para aumentar su compatibilidad con diferentes materiales. La facilidad para dispersar nanocelulosas en medio acuoso y su baja toxicidad las hacen sumamente

atractivas para utilizarlas como espesantes y como agentes emulsionantes (suspensiones y emulsiones tipo Pickering) [9]. Además, las excelentes propiedades mecánicas alcanzables con el uso de ambos tipos de nanocelulosa, su baja densidad, amplia disponibilidad y la posibilidad de modificación superficial, las hacen muy interesantes para ser incorporadas como refuerzos de diferentes matrices poliméricas.

Finalmente, se puede obtener nanocelulosa de origen bacteriano y fibras o partículas de diferentes dimensiones a partir de celulosa regenerada, pero estas formas de celulosa no serán discutidas en este trabajo.

Modificadores de viscosidad y percolación

Para ilustrar estas características, se consideró una mezcla líquida de un macrodiol y un poliol con un poliisocianato, MDI polimérico. La relación de grupos isocianato a OH se mantuvo constante e igual a 1.3 [10]. Cuando se hace reaccionar térmicamente esta mezcla se obtiene una red entrecruzada de poliuretano.

Se prepararon CNCs a partir de celulosa microcristalina (MCC) mediante acidólisis (H_2SO_4 conc.) y ultrasonicación. La MCC es un excipiente farmacéutico de uso común en la fabricación de pastillas y consiste en un polvo de alta pureza donde las microfibrillas de celulosa están aglomeradas en partículas de más de 30-50 micrones. Mediante secado crioscópico se evitó la rereaglomeración de los nanocristales, que se redispersaron en dimetilformamida.

Posteriormente se agregó la dispersión de CNC a la mezcla de polioles mencionada anteriormente y se dejó evaporar el solvente a 70°C hasta peso constante. Una vez enfriada esta primera mezcla, se agregó el poliisocianato y se mezcló nuevamente. La formulación no incluyó catalizador para disponer de tiempo suficiente para realizar la caracterización de la mezcla sin reaccionar (lo que fue confirmado experimentalmente).

El comportamiento reológico de las mezclas no reaccionadas (respuesta dinámico mecánica a bajas deformaciones, rango viscoelástico lineal) se muestra en la Figura 3a.

La viscosidad de la mezcla de reactivos sin CNC se mantuvo constante durante toda la medición en el rango de frecuencias considerado, mientras que el módulo de almacenamiento estuvo siempre por debajo de la capacidad de medición del equipo, como es de esperar de un líquido viscoso y sin elasticidad. Sin embargo, el comportamiento reológico cambió con el agregado de pequeñas cantidades de CNC, así la muestra con sólo 0.25% en peso de CNC ya presentó comportamiento viscoelástico [10]. Las curvas de las muestras preparadas con 0.5 a 1 % en peso de CNC presentaron cambios de comportamiento, una meseta a

bajas frecuencias y clara pseudoplasticidad en el intervalo de frecuencias considerado. Esto es resultado de las interacciones entre los nanocristales que forman asociaciones estables a bajas frecuencias y que se rompen a frecuencias más altas. El agregado de concentraciones más altas de CNC, 2.5 y 5 % en peso, resultó en un comportamiento pseudoplástico en todo el intervalo de frecuencias analizado.

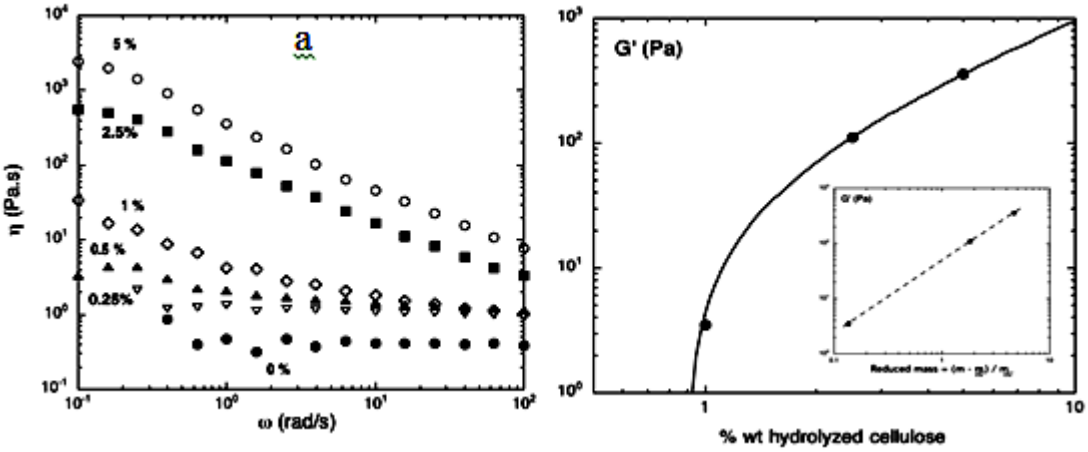

Fig. 3. (**a**) Viscosidad compleja vs. frecuencia angular para mezclas líquidas (polioles+poliisocianto) con distintas concentraciones de CNC. (**b**) Módulo de almacenamiento a bajas frecuencias vs contenido de CNC. Inset muestra el ajuste obtenido usando el modelo de percolación [10].

En la Tabla I se muestran los valores de viscosidad obtenidos a bajas frecuencias.

Tabla I. Propiedades de los materiales preparados con diferentes contenidos de CNC antes (viscosidad, η) y después (módulo en tracción) de la reacción de polimerización para obtener el poliuretano elastomérico.

% peso de CNC	0	0.25	0.5	1.0	2.5	5.0
Fracción volumétrica, Φ	1.0	0.0016	0.0033	0.0066	0.0165	0.0333
η/η_0 †	1.0	5.3	19.8	82.2	1337.7	5952.2
Módulo en tracción (MPa)	41.2±14.1	--	63.9±3.0	62.0±7.2	83.5+6.5	100.3±12.3

† η_0 corresponde al valor de la viscosidad de la mezcla sin agregado de CNC

Como puede observarse, bajas concentraciones de CNC son suficientes para aumentar notablemente la viscosidad del sistema. Esto es caracterítico de los sistemas en los que se ha logrado una buena dispersión de las nanopartículas o nanofibras. En particular, el cambio cualitativo observado alrededor del 1% en peso se corresponde con la percolación de los nanocristales. La Figura 3b muestra

los valores del módulo de almacenamiento, G', medidos a baja frecuencia y graficados vs. el porcentaje en peso de CNC. La línea curva se obtuvo usando la ecuación

$$G' \; \alpha \; (m-m_{cG'})^{\beta_G} \qquad \text{(ecn.1)}$$

que es válida a concentraciones por encima de y cercanas a la concentración de umbral de percolación. En la expresión mostrada m es el porcentaje en masa de CNC, $m_{cG'}$ es m en el umbral de percolación, β_G es un exponente que depende de las características del sistema. Mientras que el gráfico principal permite visualizar fácilmente el valor de la concentación umbral, el gráfico pequeño insertado en la figura resalta el muy buen ajuste obtenido con el modelo. De lo anterior, resulta que el umbral de percolación para este sistema (CNC y mezcla líquida polimérica no reaccionada) es de 0.88 % en peso, en coincidencia con la valoración cualitativa de las curvas de viscosidad dinámica.

Nanocelulosa como nanorefuerzo

El mismo sistema considerado hasta aquí, fue entrecruzado térmicamente [10]. Durante la reacción de polimerización, los grupos isocianato reaccionan con los hidroxilos de la mezcla de polioles y de los CNC para formar uniones covalentes uretano. La Figura 4 muestra las superficies de fractura (en N_2 líquido) de los films obtenidos. Mientras que la muestra de polímero sin refuerzo muestra una superficie lisa, el agregado de CNCs altera el avance de la fractura para dar lugar a la creación de superficies rugosas en los nanocompuestos.

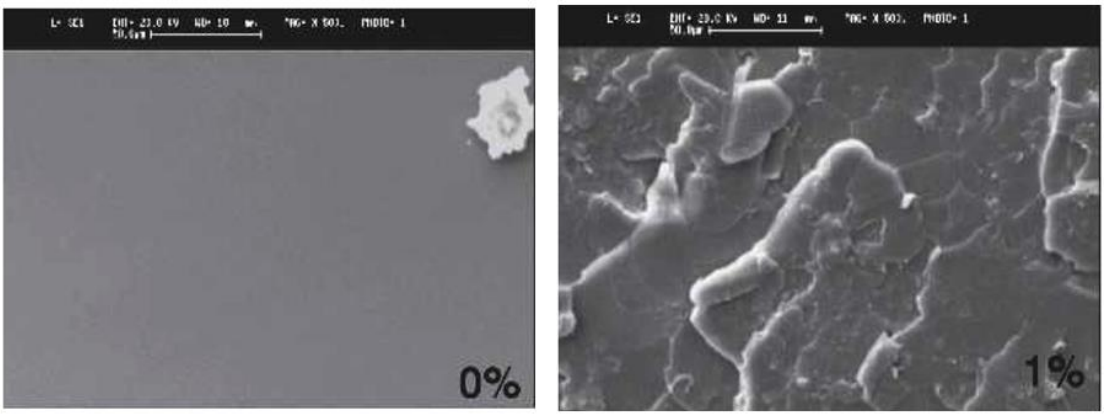

Fig. 4. Imágenes SEM de las superficies de fractura (N_2 liq.) del poliuretano sin nanocelulosa y con 1% en peso de CNC (**izq.** y **der.**, respectivamente) [10].

Las muestras se ensayaron también en tracción y los valores del módulo medidos se informan también en la Tabla I. El aumento del módulo es destacable dadas las bajas concentraciones de CNC usadas: se registró un aumento del 50% con el agregado de sólo un 1% en peso de CNC. Sin embargo, el

aumento observado en el módulo está muy debajo del incremento observado para la viscosidad de las muestras no reaccionadas. Esto ocurre por la formación de uniones covalentes entre los CNCs y el poliisocianato. Luego de la reacción, las uniones entre nanocristales pasan a ser uniones "blandas" (soft links) que ocurren a través de las cadenas poliméricas [10].

Efecto de la nanocelulosa sobre las propiedades de la matriz polimérica

La calidad de la dispersión de las nanopartículas, así como la intensidad y extensión de las interacciones interfaciales desarrolladas en los nanocompuestos resultan primordiales para obtener materiales de alta performance. El siguiente ejemplo contribuye a ilustrar a este punto.

Se preparó un nanocompuesto a partir de celulosa microfibrilar (MFC) dispersada en un poliuretano de base acuosa (waterborne polyurethane, WBPU) [11].

Los poliuretanos tradicionales son solubles en solventes orgánicos y cuando estas soluciones se aplican como recubrimientos, los solventes se evaporan y son liberados en la atmósfera. Para lograr una aplicación más amigable con el medio ambiente, se desarrollaron los WBPU, poliuretanos en suspensión acuosa. De este modo, al ser aplicados, el solvente que se elimina es agua. También se pueden obtener films de estos materiales y a continuación se analiza una de estas suspensiones poliméricas cargada con cantidades mínimas de MFC para modificar las propiedades finales, en particular las propiedades mecánicas.

Como en un poliuretano tradicional, la preparación de WBPU requiere de un componente con grupos hidroxilo y otro con grupos isocianato, pero además en esta formulación debe agregarse un componente que incorpore centros iónicos en la estructura. La Figura 5 muestra un esquema de los reactivos utilizados y un esquema simplificado de la preparación. El ácido dimetilpropiónico (DMPA) es el reactivo que reacciona por sus grupos alcohólicos con el isocianato e incorpora grupos ácido al polímero. Una vez alcanzado ese punto de la reacción se agrega un componente que aporte contraiones, en este caso trietilamina, lo que es seguido de un último paso consistente en el agregado de agua y agitación enérgica que lleva a la formación de gotas del polímero de entre 20 a 200 nm para dar una suspensión acuosa estable.

Una vez preparada la suspensión acuosa del WBPU, se agregó la suspensión acuosa de MFC para alcanzar concentraciones de 1 y 2 % en peso (base seca). En este sistema, las interacciones desarrolladas entre la matriz y la celulosa fueron de caracter físico, ya que el isocianato ya estaba completamente reaccionado en el momento del agregado de MFC.

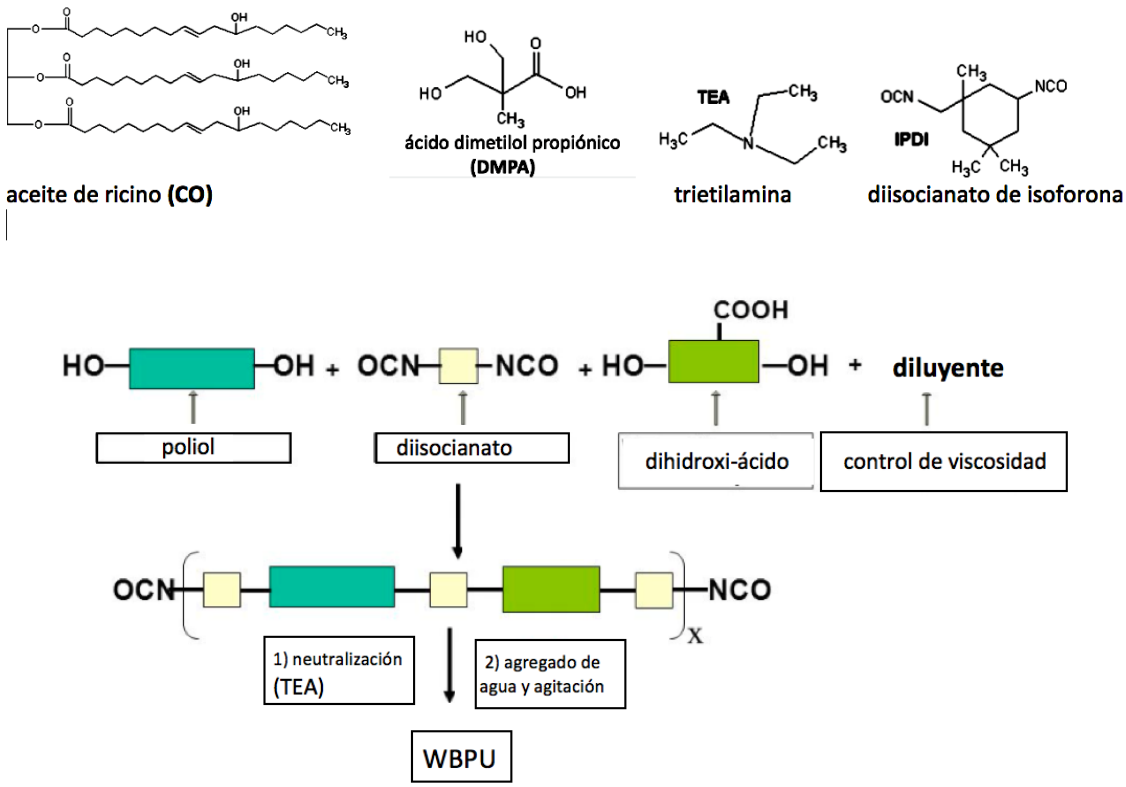

Fig. 5. Reactivos utilizados en la formulación del poliuretano en dispersión acuosa ("waterborne polyurethane", WBPU) y esquema simplificado de la preparación.

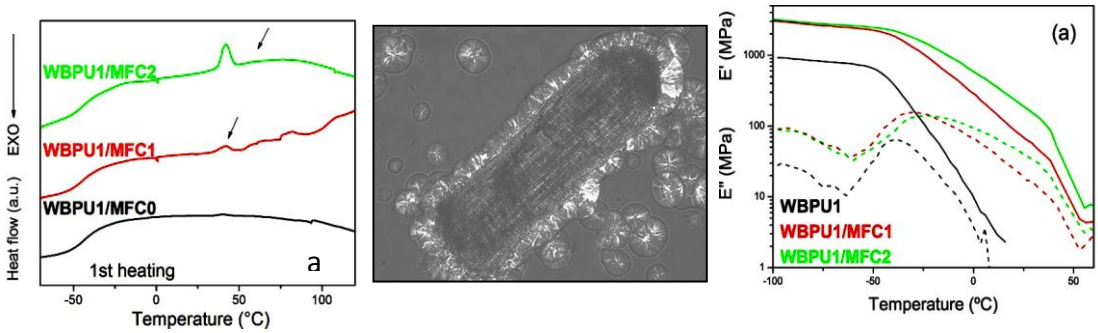

Fig. 6. **A**) Curvas obtenidas por DSC de los nanocompuestos con distintos contenidos de CNC [11]. **B**) Nucleación de cristales de polímero sobre la superficie de una fibra vegetal [12]. **C**) Módulo de almacenamiento y de pérdida vs. temperatura para los nanocompuestos de WBPU [11].

La Figura 6A muestra las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC) para el WBPU y dos nanocompuestos conteniendo 1 y 2 % en peso de MFC. Los resultados muestran que la superficie de la MFC favorece la nucleación de los segmentos de policaprolactona del poliuretano. El análisis de los difractogramas de rayos X permitió confirmar que son los segmentos del diol de PCL los que cristalizan [11].

Por otra parte, este efecto no es desconocido, por ejemplo en el caso de micropartículas de madera tratadas para mejorar las interacciones interfaciales con polipropileno, el efecto nucleante de las partículas fue claramente manifiesto (Figura 6B), dando lugar a lo que se conoce como transcristalización y se refiere a los cristales que crecen desde la superficie de la partícula con mayor densidad que los que se están formando en el seno del polímero [12].

En el caso del WBPU analizado, la presencia de la MFC modifica el comportamiento del polímero de base, favoreciendo la cristalización de los "segmentos blandos" de PCL. Obviamente, es de esperar que esta modificación afecte las propiedades del material que estamos analizando lo que podemos observar en su comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura.

La Figura 6C muestra que la adición de 1-2 % en peso de MFC prácticamente triplica el valor del módulo de almacenamiento medido en tracción, E', en la zona vítrea. Como era esperable el efecto es mucho más notable por encima de la transición vítrea del poliuretano. Esta transición se observa como un ancho pico en el módulo de pérdida, E", cuyo máximo se corre a temperaturas mayores en los nanocompuestos, lo que se explica porque la presencia de la MFC reduce la mobilidad de las cadenas y la temperatura de transición vítrea aumenta. Por otro lado, alrededor de 40°C se observa una rápida reducción de E', lo que corresponde a la fusión de los cristales de los segmentos de PCL, como se observó en las curvas DSC (Figura 6A). Como ya se había mencionado antes, la MFC funciona como agente de nucleación para la cristalización de las cadenas de PCL. Por esta razón el módulo de goma de los films nanocompuestos (por encima de la transición vítrea del polímero) se mantiene mucho más alto que el del polímero sin MFC (que no era cristalino).

El efecto de la cristalización inducida por la presencia de MFC, sumado al efecto de refuerzo de la red de fibrillas de alto módulo que aporta la MFC, afecta también las propiedades mecánicas, causando el aumento del módulo de Young del material medido a temperatura ambiente (2.2±0.1 y 8.9±0.3 MPa para las muestras con 0 y 2 % en peso de MFC).

Los ejemplos presentados hasta aquí, permiten destacar la importancia de lograr una buena dispersión de las nanopartículas y del efecto que puede tener el agregado de pequeñas cantidades de nanocelulosa (MFC o CNC) sobre las propiedades finales de los nanocompuestos.

Nanocristales de celulosa y auto-organización en cristales líquidos

En la naturaleza, la auto-organización de moléculas en mesoestructuras, da por resultado materiales con destacables propiedades estructurales y funcionales. Entre los polisacáridos, la celulosa y la quitina son los materiales que refuerzan y sostienen las estructuras de plantas y algunos animales. Por ejemplo, la quitina se ordena y combina con proteínas y sales para formar el exoesqueleto de insectos y crustáceos [13]. La formulación de dicha combinación, el espesor y la organización de los cristales de quitina permiten alcanzar distintos módulos que satisfacen los requirimientos estructurales de las distintas partes del cuerpo del animal. Además, el ordenamiento mencionado puede dar lugar a interesantes comportamientos ópticos. Por ejemplo, la iridiscencia del caparazón de algunos escarabajos, resulta del ordenamiento de la mesoestructura de forma que se pueden reflejar distintos colores dependiendo del ángulo de la luz incidente.

De forma similar, los nanocristales de celulosa en suspensión acuosa pueden auto-asociarse y ordenarse para mostrar comportamiento de cristal líquido (LC) en un intervalo de concentraciones (cristal líquido liotrópico). Estas suspensiones muestran las características de LC con orden quiral nemático, también llamado colestérico [14-15]. La Figura 7 muestra un esquema de dicho arreglo. Como puede verse los CNC tienen una orientación preferencial en cada plano, pero el director (vector que indica la dirección promedio en un dado plano) rota de un plano a otro, de modo que el director genera una hélice con eje perpendicular a esos planos. La distancia a lo largo del eje necesaria para que el director gire 360° se conoce como "pitch". Los colores que se observan en estas muestras dependen del "pitch" del arreglo (Fig. 7) y del ángulo de la luz incidente.

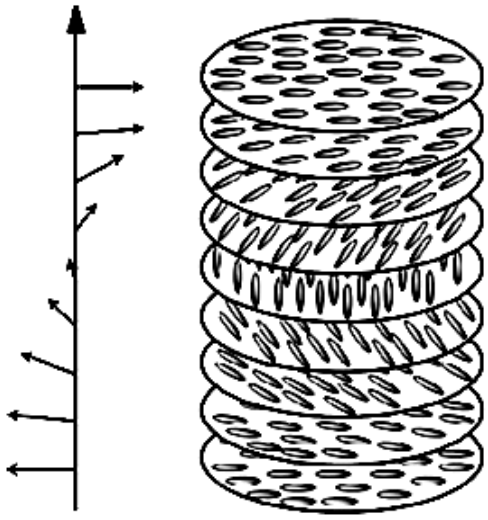

Fig. 7. Ordenamiento quiral nemático de los CNC (representados como elipses pequeñas y alargadas). Se muestra el arreglo helicoidal para una distancia de medio "pitch" [15].

Esta característica hace que estas suspensiones estén siendo estudiadas con mayor profundidad para poder controlar la formación de estos dominios ordenados y de esta forma el color y las propiedades del material. Puede notarse que el arreglo es similar a la disposición (en diferentes ángulos) de las láminas que se utilizan en la fabricación de un compuesto laminado para alcanzar buenas propiedades mecánicas (módulo y resistencia), por lo que es fundamental poder entender y controlar el desarrollo de estas nano/microestructuras.

La Figura 8a muestra tubos de ensayo que contienen suspensiones acuosas con diferentes concentraciones de CNC. Las imágenes se obtuvieron iluminando las muestras por detrás y colocándolas entre polarizadores cruzados. Se puede ver que a bajas concentraciones la muestra es isotrópica. A mayores concentraciones, aparece una fase anisotrópica que corresponde a la fase líquida cristalina de orden quiral nemático y que aparece brillante en la fotografía. La siguiente imagen muestra esta fase a nivel microscópico y nuevamente entre polarizadores cruzados para una suspensión preparada con 6.5 % en peso de CNC (Fig. 8b). En la imagen 8c pueden verse tactoides, que corresponden al inicio de la formación de los dominios ordenados, que más tarde pueden coalescer a medida que la separación de fases avanza hacia el equilibrio. El espaciado entre bandas que se observa está relacionado con el pitch en ese dominio.

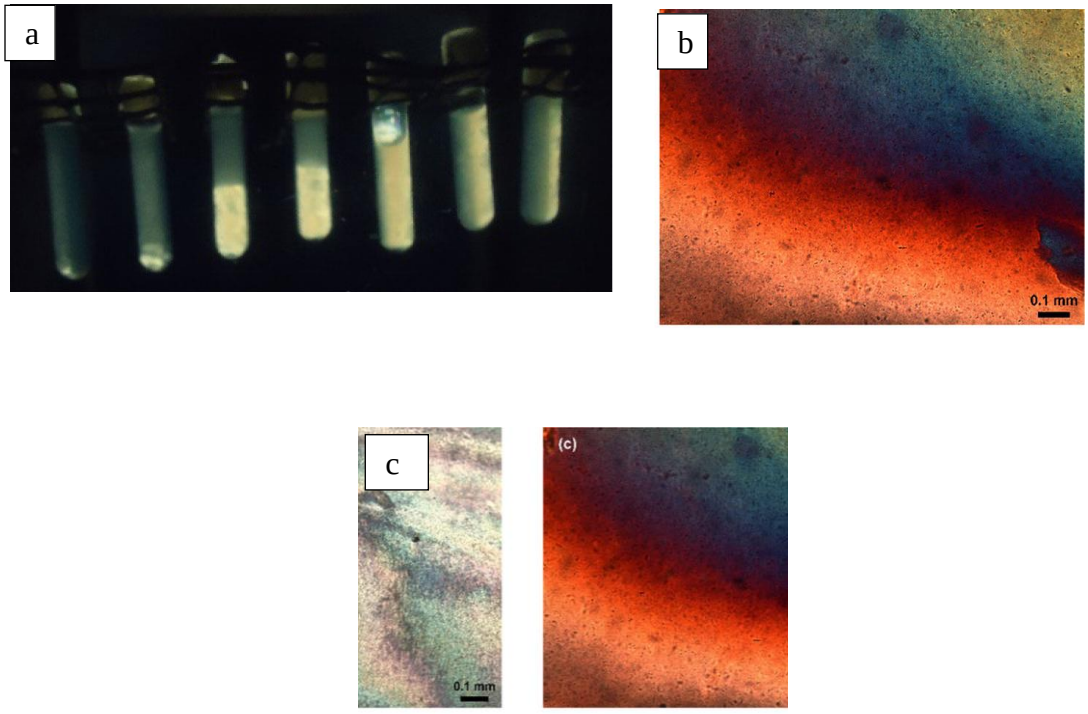

Fig. 8. a) Separación de fase isotrópica y anisotrópica en suspensiones con contenidos de CNC de 0 a 6.5% en peso. **b**) Microscopía óptica de la fase anistrópica entre polarizadores. **c**) Microscopía óptica mostrando la formación de tactoides [15].

Las propiedades macroscópicas de estas suspensiones, entre ellas su comportamiento reológico, dependen fuertemente de la morfología desarrollada. Varios ensayos permiten identificar el efecto de la presencia de los CNC en el medio; en particular, la viscosidad de corte vs. concentración de CNC muestra un aumento no monotónico (Figura 9a).

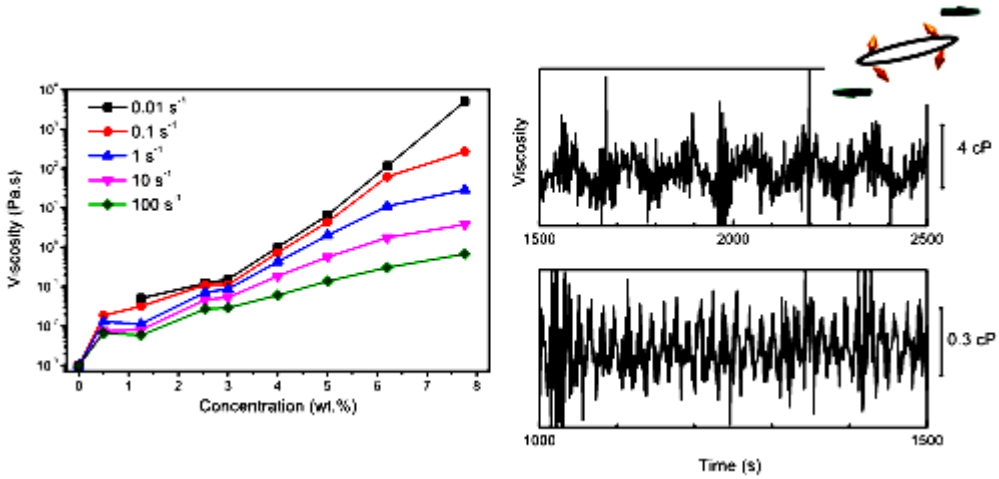

Fig. 9. Izq.) Viscosidad de corte vs. contenido de CNC en las suspensiones acuosas de CNC (generado a partir de curvas de viscosidad vs. velocidad de corte). **Der.**) Ensayo de arranque de corte estacionario: viscosidad vs. tiempo a dos velocidades de corte constantes (1 s^{-1} y 10 s^{-1} curva superior e inferior respectivamente) [15].

Se puede observar un cambio en la velocidad de crecimiento de la viscosidad entre 1 y 3 % en peso de CNC, que coincide con la aparición de la fase anisotrópica alrededor de 2.5 a 3 % en peso. A concentraciones menores, los cristales rotan libremente sobre su eje mayor para orientarse en la dirección del flujo, lo que requiere un gran volumen excluído y consecuentemente, el aumento en la concentración produce un aumento importante de la viscosidad. Cuando aparece la fase anisotrópica, hay más interacciones entre los cristales que forman dominios ordenados. El tipo de flujo cambia y se produce el deslizamiento de unos dominios sobre otros, lo que reduce la velocidad de crecimiento de la viscosidad con la concentración. A concentraciones aún mayores, el contenido de CNC es controlante y la viscosidad vuelve a subir, alcanzándose un estado de gel [15,16].

Una característica muy interesante que aparece en cristales líquidos nemáticos (ya sea que se trate de soluciones de moléculas rígidas o como en el presente caso, de suspensiones de nanobastones) es la oscilación persistente del valor de la viscosidad de corte en ensayos de arranque de corte estacionario. Cuando se inicia el corte a velocidad constante, un líquido viscoelástico tradicional responde con un aumento rápido de la viscosidad hasta alcanzar un valor de estado estacionario. En el transitorio inicial puede haber un máximo o no, lo que dependerá del líquido considerado y de la velocidad de corte aplicada. Sin embargo, las suspensiones acuosas de CNC en lugar de alcanzar un valor constante de viscosidad a tiempos largos, muestran las oscilaciones que se

muestran en la Fig. 9 (Der.). La intensidad de las oscilaciones y el período disminuyen con la viscosidad de corte. La razón para este comportamiento es que los nanocristales presentan un movimiento oscilatorio al orientarse preferencialmente con el flujo ("wagging", esquematizado en Fig. 9).

Cuando el movimiento Browniano se puede despreciar, el período de las oscilaciones, T, se puede calcular como [17]:

$$T = \frac{2\pi}{\dot{\gamma}}\left(p_e + \frac{1}{p_e}\right) \qquad \text{(ecn. 2)}$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte y p_e es la relación de aspecto efectiva de las partículas en la suspensión. Si además las nanopartículas tienen una alta relación de aspecto, la expresión anterior puede reducirse a:

$$\log T = \log 2\pi.pe - \log \dot{\gamma} \qquad \text{(ecn.3)}$$

De esta expresión simplificada puede despejarse p_e=L/d, donde L y d son el largo y diámetro efectivos de la nanopartícula en suspensión. En el presente caso, p_e resultó igual a 22.2, en muy buen acuerdo con las imágenes obtenidas por microscopía.

Para mayores detalles sobre estos ensayos y otros que completan la caracterización reológica de las suspensiones acuosas de estos CNC y de nanocristales modificados superficialmente, el lector puede consultar el trabajo original [15].

Cuando estas suspensiones se secan pueden, en condiciones controladas mantener el orden logrado, lo que podría aprovecharse para obtener papeles de seguridad [18]. La figura 10a muestra imágenes obtenidas con un microscopio óptico de transmisión usando luz polarizada de los films transparentes producidos a partir de las suspensiones de CNC. Las características de la imagen obtenida muestran que se capturó el ordenamiento quiral nemático presente en dominios, aunque se trata de un material multidominios. Además del color de la imagen, en algunas zonas es fácil observar una estructura de bandas o franjas (ampliación en Figura 10b) Esta morfología es característica de estos sistemas ("fingerprint") y tal como se explicó para las suspensiones, está relacionada con el "pitch" del sistema.

La Figura 10c muestra que es posible variar el arreglo de los cristales según se deje evaporar el agua libremente o se aplique cizalla sobre la suspensión depositada sobre un vidrio. Las imágenes SEM que se incluyen muestran el arreglo en láminas que puede obtenerse en estos films y permiten ver que con un secado rápido los films quedan formados por dominios orientados en diferentes ángulos.

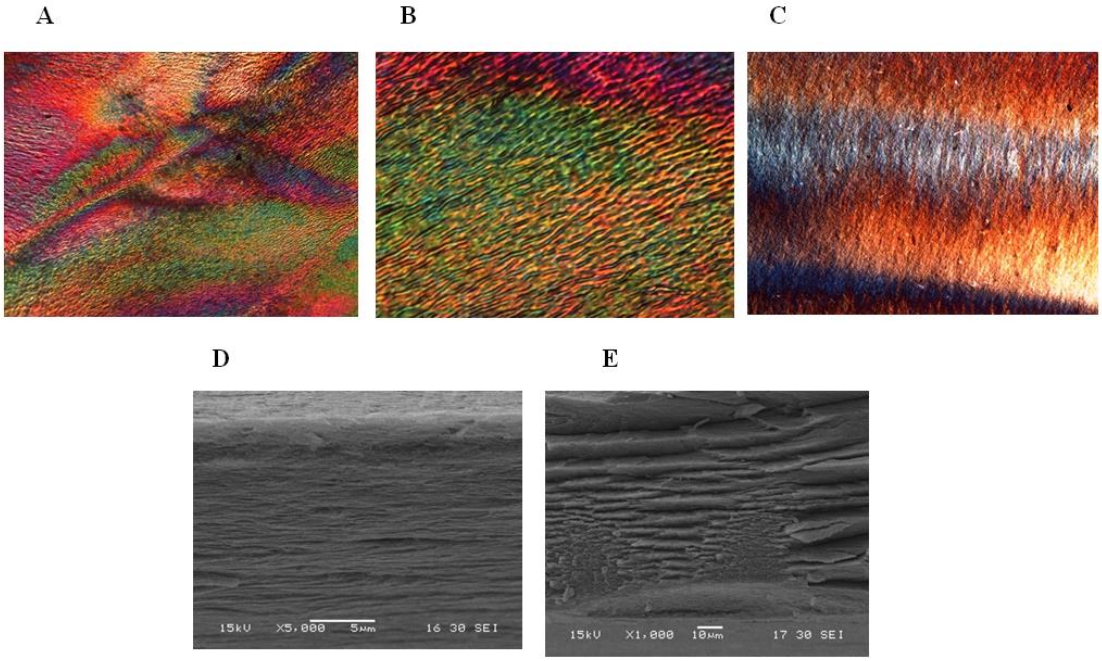

Fig. 10. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con luz polarizada (**A**) secado libre, (**B**) Imagen con mayor aumento del sector inferior derecho de la micrografía anterior que permite ver una región con las características bandas paralelas ("worms") de un arreglo colestérico. (**C**) Microscopía obtenida sobre un films secado luego de aplicar corte con una cuchilla sobre una gota de la suspensión de CNC. (**D**) y (**E**) Imágenes SEM del espesor de un film fracturado (depositado sobre el vidrio portamuestras, aplicando corte y con secado rápido).

Conclusiones

Los ejemplos presentados permiten resaltar la importancia de aprovechar los recursos naturales en la fabricación de nuevos materiales. Si bien no se puede esperar un cambio inmediato para reemplazar materiales basados en recursos no renovables, también es cierto que debemos prepararnos para alcanzar una producción sostenible de nuevos materiales. Dada la variedad y disponibilidad de los materiales de partida de origen biológico, es esperable la obtención de variados materiales con funcionalidades a medida, pero esto requiere de la atención de actores en el medio académico y en el productivo. Dado que nuestro país es un principal productor agropecuario, el desarrollo y agregado de valor a materiales de base biológica es con toda razón una prioridad.

Esta breve presentación, se centró en materiales desarrollados a partir de la celulosa en particular los que incorporan o están completamente formulados a partir de nanocelulosa. Los ejemplos elegidos muestran la versatilidad y excelentes propiedades de la celulosa microfibrilar y los nanocristales de celulosa como modificadores de viscosidad, como refuerzos en nanocompuestos y como cristales líquidos que resultan en interesantes funcionalidades ópticas, área

donde todavía se necesita desarrollar un cuidadoso control de las mesoestructuras generadas.

Agradecimientos

Deseo agradecer a los numerosos coautores de los artículos originales sobre los que se basó este trabajo y que incluyen colaboradores locales y extranjeros. Agradezco también a las instituciones que financiaron los proyectos: la Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, ANPCyT, la Fundación Guggenheim y el 7mo. Programa Marco de la Comunidad Europea (PIRSES-Marie Curie). Finalmente, quiero agradecer particularmente a la ANCFEN por haberme otorgado el premio Consagración en Ciencias de la Ingeniería (2018) y por esta oportunidad para hacer conocer una parte del trabajo de mi grupo de investigación.

Referencias

[1] N.E. Marcovich, M.M. Reboredo & M.I. Aranguren, Natural Fiber Thermoplastic
Composites. En: *Handbook of Thermoplastics*, 2nd. Edit., (O. Olabisi & K. Adewale, Editores), pp. 727-751, Taylor & Francis- CRC Press Plastics Engineering Series #41, Boca Ratón, 2016.

[2] K. Oksman Niska & M. Sain (Editores), *Wood polymer composites*, Woodhead Publish. Ltd., Cambridge, 2008.

[3] Y. Habibi, L.A. Lucia & O.J. Rojas, *Chem. Rev.* **110**, 3479 (2010).

[4] R.H. Marchessault, F.F. Morehead & N.M. Walter, *Nature* **184**, 632 (1959).

[5] J.F. Revol, H. Bradford, J. Giasson, R.H. Marchessault & D.G. Gray, *Int. J. Biol. Macromol.* **14**, 170 (1992).

[6] S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M.I. Aranguren, N.E. Marcovich, J.R. Capadona, S.J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi A.N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A.S. Benight, A. Bismarck, L.A. Berglund & T. Peijs, *J. Mater. Sci.* **45**, 1 (2010).

[7] M. Paeaekkoe, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykaenen, S. Ahola, M. Oesterberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P.T. Larsson, O. Ikkala & T. Lindstroem, *Biomacromolecules* **8**, 1934 (2007).

[8] S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, A. Dufresne, K.M. Entswistle, P. J. Herrera-Franco, G. C. Escamilla, L. Groom, M. Heghes, C. Hill, T.G. Rials & P.M. Wild, *J. Mater. Sci.* **36** 2107 (2001).

[9] M. Pereda, A. Dufresne, M.I. Aranguren & N. Marcovich, *Carbohydr. Polym.* **101**, 1018 (2014).

[10] N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S.R. Nutt & M.I. Aranguren, *J. Mater. Res.* **21**, 870 (2006).

[11] M.E.V. Hormaiztegui, V. Mucci, A. Santamaria-Echart, M. A. Corcuera, A.

Eceiza & M.I. Aranguren, *J. App.Polym.Sci.* **133**, 44207 (2016).
[12] A. J. Nuñez, B. A. Acha, M. M. Reboredo, M.I. Aranguren & N. E. Marcovich, Transcrystallinity in natural fillers-polypropylene composites. En: *Quantitative Level of Chemical Reactions*, (G.E. Zaikov & A. Jimenez, Editores), pp. 217- 232, Nova Science Publishers Inc., New York, 2003.
[13] O.F. Aguilar Gutierrez & A.D. Rey, *J. Renewable Mater*. **4**, 241 (2016).
[14] X. Mu & D.G. Gray, *Langmuir* **30**, 9256 (2014).
[15] J.M. Buffa, U. Casado, V. Mucci & M. I. Aranguren, *Cellulose* 1 (2019) https://doi.org/10.1007/s10570-019-02278-3.
[16] E.E. Ureña-Benavides, G. Ao, V.A. Davis & C.L. Kitchens, *Macromolecules* **44**, 8990 (2011).
[17] J. Mewis & N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, 1st edn. University Press, New York, 2012.
[18] S. Beck, J. Bouchard & R. Berry, *Biomacromolecules* **12**, 167 (2011).

[Este trabajo está basado principalmente en los resultados publicados en las referencias [10], [11] y [15]].

Manuscrito recibido el 15 de marzo de 2019.
Aceptado el 30 de marzo de2019.