

HIDROGEL REFORZADO CON NANOFIBRAS DE CUTÍCULA DE PLANTAS SUCULENTAS Y MÉTODOS DE PREPARACION

SECTOR TECNOLÓGICO:

La presente invención se relaciona con procesos para la preparación de nanofibras de celulosa a partir de la cutícula de plantas, preferiblemente de plantas suculentas. Así mismo, se refiere a hidrogeles de mayor resistencia mecánica que comprenden nanofibras de cutículas de plantas en su estructura.

El proceso según la invención proporciona hidrogeles superabsorbentes de alta resistencia para la aplicación en diversas industrias, por ejemplo, en el sector de productos de higiene tales como pañales para bebe, productos para higiene femenina, entre otros; y, principalmente, para la industria agrícola en productos como acondicionadores de suelos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION:

Uno de los principales problemas en la agricultura consiste en la disponibilidad de agua para los cultivos. De hecho, la agricultura es una de las causas de escasez de agua en el mundo. Cerca del 70% del agua dulce disponible se utiliza para riego en cultivos (IDEAM, 2015), problema que se ve incrementado por la necesidad de riegos suplementarios, provocado por la sobreexplotación de los suelos que genera un incremento de la evotranspiración y filtración de agua (FAO, 2013).

No obstante, el crecimiento de la población hace necesario el incremento en la demanda de productos agrícolas en cantidad y diversidad, lo que se traduce en una mayor demanda de agua para actividades agrícolas y una mayor intensificación en el uso del suelo disponible para cultivos (FAO, 2013). Según el Informe Mundial del uso del recurso suelo de la FAO (2013), cerca de 3,5 millones de hectáreas de tierra han sido degradadas por actividades humanas relacionadas principalmente con actividades agrícolas. Así mismo, la utilización de aguas superficiales y agua subterránea para cultivos está acabando con los reservorios de agua los cuales son irremplazables (Universidad del Valle, 2015).

Los hidrogeles son de interés para la agricultura porque permiten incrementar el agua disponible en el suelo, inducen al crecimiento rápido de tallos y hojas de la planta (Gascue et.al., 2006), prolongan la supervivencia de las plantas bajo estrés hídrico (Cannazza et al., 2014; Cortés et al., 2007; Hüttermann et.al., 2009; Mo, Shu-quan et.al., 2006; Zhong, Zheng

et.al., 2012) y permiten la liberación controlada de fertilizantes (Liu et al., 2013), convirtiéndose en una opción para mitigar los problemas señalados anteriormente.

Por lo general, los hidrogeles se sintetizan a base de acrilatos o monómeros similares, tales como acrilamida, metracrilato de metilo, entre otros, debido a su alta capacidad y cinética de hinchamiento (Milani et.al., 2017; Wen et al., 2015), su inertidad tóxica y biológica y su capacidad para preservar su forma (Zhou & Wu, 2011). Sin embargo, dentro de las limitaciones para el uso extensivo de hidrogeles existentes en la agricultura como acondicionadores de suelo se encuentra la baja resistencia mecánica (Guilherme et al., 2015; Sannino, Demitri, & Madaghiele, 2009) y la limitada capacidad de recuperación frente a la aplicación de esfuerzos mecánicos (Kabiri et al., 2011; Rodrigues et al., 2013; Spagnol et al., 2012b). Estas desventajas son causadas por la heterogeneidad estructural (Passaglia et al., 2008; Sannino et al., 2009) y por la falta de un mecanismo que le permita al hidrogel la disipación de energía mecánica, la cual ocurre por la aplicación de fuerzas continuas sobre el material (Zhou & Wu, 2011).

La presión que ejerce la planta y la capa de suelo sobre el hidrogel influyen en la pérdida de la capacidad de hinchamiento, elasticidad y rigidez (Feng et al., 2010). Para mantener la elasticidad del polímero, se necesitan moléculas de cadena larga y un entrecruzamiento adecuado para disipar la energía mecánica; causada por la presión ejercida sobre el hidrogel (Sannino et al., 2009). Una de las alternativas para mejorar las propiedades mecánicas es la incorporación de nanoarcillas inorgánicas, nanotubos de carbono, nanopartículas de compuestos inorgánicos, los cuales, muestran un mejoramiento relativamente alto en las propiedades mecánicas (Zhou & Wu, 2011). No obstante, tienen la desventaja de disminuir la capacidad de absorción de agua (Zhang et al., 2014). También se han utilizado hidrogeles elaborados a bases de polímeros biodegradables como almidón, quitosano y fibras vegetales modificadas, entrecruzados con acrilato de potasio y acrilamida; sin embargo, estas soluciones biodegradables también presentan el mismo problema de resistencia mecánica.

La presente invención suministra un hidrogel que comprende nanofibras de cutículas de tallos y hojas de plantas suculentas, el cual cuenta con propiedades mejoradas en relación con la compresión y elasticidad del gel y, por lo tanto, con la capacidad de retención de agua.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION:

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de nanofibras de cutículas de plantas suculentas, un proceso para la fabricación de hidrogeles que comprenden en su estructura nanofibras de cutículas de plantas suculentas y un hidrogel que comprende nanofibras de cutículas de plantas suculentas.

El proceso para la preparación de nanofibras de cutículas de plantas suculentas comprende la obtención de cutículas de plantas suculentas; la extracción de las fibras a partir de las cutículas mediante la remoción de grasas y pectina de las cutículas, seguido de la remoción de ligninas y blanqueamiento de las fibras de cutículas; y la obtención de nanofibras de cutícula.

Adicionalmente, la fabricación de los hidrogeles que comprenden en su estructura nanofibras de cutículas de plantas suculentas comprende las etapas de preparar una suspensión de nanofibras de cutículas de plantas; en recipiente separado, mezclar los monómeros; mezclar la suspensión de nanofibras con la mezcla de monómeros; adicionar persulfato de potasio; adicionar un agente entrecruzante; aforar la suspensión al volumen deseado de suspensión de reacción; y someter a reflujo con nitrógeno.

Los hidrogeles que comprenden nanofibras de cutículas de plantas suculentas en su estructura tienen una composición que comprende entre 2% y 12% de nanofibras de cutícula; entre 89% y 94% de monómeros seleccionados de monómeros biodegradables y monómeros no biodegradables y combinaciones de estos; y, entre 0,05% y 0,08% de un agente entrecruzante seleccionado de NN metilenbisacrilamida, etilenglicol diacrilato, polietilenglicol diacrilato, glutaraldehído y etilenglicol metacrilato, entre otros.

Los hidrogeles según la invención retienen cerca del 50% de su peso en agua; tienen una capacidad de hinchamiento 100 veces mayor a la resistencia del hidrogel comercial y el doble de la resistencia a la compresión respecto del hidrogel comercial.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS:

La Figura 1 corresponde a micrografías SEM de: (a) Fibras de cutículas de hojas de Aloe vera nativas; y (b) Fibras de cutículas de hojas de Aloe vera blanqueadas.

La Figura 2 corresponde a micrografías SEM de: (a) Fibras de cutículas de hojas de fique nativas; y (b) Fibras de cutículas de hojas de fique blanqueadas.

La Figura 3a presenta los espectros FITR para muestras de fibras de cutícula de Aloe vera nativas (AV-NAT). La Figura 3b muestra los espectros FITR en los diferentes tratamientos para muestras de fibras de cutícula de hojas de Aloe vera: blanqueada (AVB), hidrolizada (AVH), tratada con ultrasonido (AVUS) y las fibras control correspondientes a muestra de celulosa cristalina (CC).

La Figura 4a presenta los espectros FITR para muestras de fibras de cutícula de fique nativas (F-NAT). La Figura 4b muestra los espectros FITR en los diferentes tratamientos para muestras de fibras de fique: blanqueada (FB), hidrolizada (FH), tratada con ultrasonido (FUS) y las fibras control correspondientes a muestra de celulosa cristalina (CC).

La Figura 5 presenta las derivadas termogravimétricas de las fibras de cutículas de hojas de Aloe vera para los diferentes tratamientos: nativas (AV-NAT), blanqueadas (AV-B), hidrolizadas (AV-H), tratadas con ultrasonido (AV-US) y las fibras control correspondientes a muestra de celulosa cristalina (CC).

La Figura 6 presenta las derivadas termogravimétricas de las fibras de cutículas de hojas de fique para los diferentes tratamientos: nativas (F-NAT), blanqueadas (F-B), hidrolizadas (F-H), tratadas con ultrasonido (F-US) y las fibras control correspondientes a muestra de celulosa cristalina (CC).

La Figura 7 muestra nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera y su distribución de tamaño de partículas obtenidas por tratamiento con H₂SO₄ combinado con ultrasonido. Las Figuras 7a y 7b corresponden a micrografías TEM en una escala: 1000 y 200 nm y la Figura 7c corresponde a la distribución de los diámetros de las nanofibras.

La Figura 8 muestra nanofibras de cutículas de hojas de fique y su distribución de tamaño de partículas obtenidas por tratamiento con H₂SO₄ combinado con ultrasonido. Las Figuras 8a y 8b corresponden a micrografías TEM en una escala: 1000 y 200 nm y la Figura 8c corresponde a la distribución de los diámetros de las nanofibras.

La Figura 9 ilustra el comportamiento del hinchamiento de hidrogeles tras la adición de diferentes concentraciones de nanofibras de cutícula de Aloe vera: adición de 3% (HAV NF 3%), adición del 5% (HAV NF 5%) y adición del 10% (HAV NF 10%). La Figura 9a corresponde a la curva de hinchamiento en función del tiempo (Qt) y la Figura 9b corresponde a la confirmación de que la capacidad de hinchamiento sigue una cinética de segundo orden.

La Figura 10 ilustra el comportamiento del hinchamiento de hidrogeles tras la adición de diferentes concentraciones de nanofibras de cutícula de fique: adición de 3% (HF 3%), adición del 5% (HF 5%) y adición del 10% (HF 10%). La Figura 10a corresponde a la curva de hinchamiento en función del tiempo (Q_t) y la Figura 10b corresponde a la confirmación de que la capacidad de hinchamiento sigue una cinética de segundo orden.

La Figura 11 representa el comportamiento de la capacidad de retención de agua (Q_R) de hidrogeles sintetizados con nanofibras de cutícula de Aloe vera en diferentes concentraciones (3, 5 y 10%). HSI: hidrogel sin nanofibras. HF 3%: nanofibras al 3%, HF 5%: nanofibras al 5% y HF 10%: nanofibras al 10%.

La Figura 12 representa el comportamiento de la capacidad de retención de agua (Q_R) de hidrogeles sintetizados con nanofibras de cutícula de fique en diferentes concentraciones (3, 5 y 10%). HSF: hidrogel sin nanofibras. HF 3%: nanofibras al 3%, HF 5%: nanofibras al 5% y HF 10%: nanofibras al 10%.

La Figura 13 muestra las micrografías SEM de los hidrogeles secos así: (a) Hidrogel sin fibras, (b) Hidrogel con nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera al 3% (c), Hidrogel con nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera al 5%, y (d) Hidrogel con nanofibras cutículas de hojas de Aloe vera al 10%.

La Figura 14 muestra las micrografías SEM de los hidrogeles secos así: (a) Hidrogel sin fibras, (b) Hidrogel con nanofibras de cutículas de hojas de fique al 3% (c), Hidrogel con nanofibras de cutículas de hojas de fique al 5%, y (d) Hidrogel con nanofibras cutículas de hojas de fique al 10%

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION:

La presente invención se refiere a un hidrogel con mayor resistencia mecánica. El proceso para la elaboración de un hidrogel con mayor resistencia mecánica comprende las etapas de: (1) adecuación del material vegetal; (2) extracción de las fibras a partir de las cutículas; (3) obtención de nanofibras de cutícula; y, (4) elaboración del hidrogel.

1. Adecuación del material vegetal

La adecuación del material vegetal comprende el acondicionamiento de las hojas de las plantas suculentas, el secado de las cutículas y la disminución del tamaño de partícula de las cutículas.

a. Acondicionamiento de las cutículas de las plantas suculentas:

En esta etapa se retiran las cutículas de las hojas de las plantas suculentas. Las plantas suculentas son aquellas que contienen una parte especializada en el almacenamiento de agua en cantidades considerablemente superiores a las plantas en general. En el marco de la presente invención, las plantas son seleccionadas de las familias de las Xanthorrhoeaceae, Euphorbiaceae, Agavaceae, Aizoaceae, Crassulaceae, Apocynaceae, Asphodelaceae, Didiereaceae, Portulacaceae, Scilloideae y Cactaceae, entre otras.

Las hojas de dichas plantas se lavan con abundante agua y se desinfectan por inmersión en una solución desinfectante, en donde el desinfectante se selecciona de desinfectantes conocidos.

Las cutículas se separan del material vegetal haciendo cortes en los bordes exteriores, en las puntas y en las bases de las hojas. Así mismo, el material suculento se retira raspando la cutícula, en donde el material suculento se descarta.

Preferiblemente, se homogeniza o se establece uniformidad en el tamaño de partícula de las cutículas acondicionadas, reduciendo el tamaño de estas. La forma y tamaño

preferidos de la cutícula corresponde a figuras geométricas, preferiblemente polígonos seleccionados de cuadrados y rectángulos con una longitud aproximada de 1 cm.

b. Secado de las cutículas:

Las cutículas se secan preferiblemente por liofilización. No obstante, se pueden aplicar otras técnicas de secado como convectivo (secado por convección forzada a una temperatura entre 40°C y 80°C hasta peso constante), conductivo, microondas, ventana de refractancia, hidrosecado, bomba de calor, por exposición al ambiente, mediante paneles solares o cualquier método de secado.

En la modalidad de la invención en la que el secado se realiza por liofilización, las cutículas se congelan a una temperatura entre -100°C y -4°C, preferiblemente entre -80°C y -8°C, más preferiblemente entre -20 y -50°C, durante entre 2 y 48 horas, preferiblemente entre 12 y 36 horas. En el equipo liofilizador se aplica una presión de vacío entre 2.1 Pa. y 18 Pa, preferiblemente 12 Pa y la temperatura en el condensador entre -30°C y -70°C, preferiblemente entre -40°C y -60°C, más preferiblemente entre -45°C y 55°C.

Con el secado se obtienen cutículas con una humedad por debajo del 10% de humedad final, preferiblemente por debajo del 6%. El objeto de la operación de secado corresponde a disminuir el contenido de humedad, de manera que se facilite la molienda de estas.

c. Disminución de tamaño de partícula de las cutículas

Las cutículas secas son sometidas a la operación de disminución de tamaño de partícula, la cual se realiza preferiblemente mediante molienda. No obstante, la persona del oficio normalmente versada en la materia podrá aplicar otras técnicas conocidas para tal fin. El producto con tamaño de partícula reducido se tamiza y se seleccionan las partículas con un tamaño inferior a 100 μm , preferiblemente menor que 70 μm , aún más preferiblemente menor que 40 μm .

2. Extracción de las fibras a partir de las cutículas

La extracción de las fibras se hace mediante un tratamiento fitoquímico de las cutículas en el que se eliminan las grasas y las pectinas, seguido del secado y la remoción de ligninas y el blanqueamiento de las fibras.

a. Tratamiento químico de las cutículas:

Las cutículas obtenidas previamente se suspenden en una solución de HCl entre 0,005 M y 0,05 M, preferiblemente entre 0,7 M y 1,5 M, a una temperatura entre 60 °C y 80 °C, por un tiempo entre 1 horas y 5 horas, preferiblemente entre 1,5 horas y 3 horas. Luego se adiciona NH_3 hasta ajustar el valor de pH de la mezcla entre 8,0 y 11,0, preferiblemente entre 9,0 y 10,0. Lo anterior permite la remoción de grasas y pectina y liberan las fibras de celulosa. Las fibras se filtran mediante técnicas conocidas, por ejemplo, aplicando vacío, y se lavan con agua destilada. El lavado se realiza hasta que se remuevan los reactivos incorporados en la suspensión, lo cual se verifica con un pH neutro.

Las fibras se secan preferiblemente a una temperatura entre 40 °C y 60 °C. se verifica que el material está seco cuando se obtiene un peso constante de las cutículas.

b. Deslignificación y blanqueamiento de las fibras de cutículas

Las fibras de cutículas se disponen en una solución de NaOH entre 3% p/v y 5% p/v por un tiempo entre 3 horas y 5 horas a una temperatura entre 70 °C y 90 °C; la relación fibra: solución se selecciona de entre 1:10 a 1:40, preferiblemente entre 1:20 a 1:30, aún más

preferiblemente entre 1:23 a 1:27. En esta operación se eliminan las ligninas. De manera opcional, se separan las fibras deslignificadas mediante filtración y se secan.

Posteriormente, las fibras deslignificadas se blanquean con una solución de buffer acetato y clorito de sodio entre el 1,5% p/v y el 2,0% p/v, en donde el buffer acetato comprende aproximadamente entre 25 g y 30 g de NaOH y entre 70 mL y 80 mL de ácido acético por litro de solución. La solución de clorito y buffer se mezcla en una relación entre 0,5:1 y 1:0,5; mientras que la proporción fibra: solución NaClO_2 – buffer se encuentra entre 1:15 y 1:25. Las fibras suspendidas en la solución del buffer y el clorito de sodio se someten a reflujo entre 70 °C y 90 °C, durante entre 5 horas y 7 horas. Las fibras obtenidas se separan mediante filtración, preferiblemente al vacío, y se lavan hasta pH neutro con agua destilada.

3. Obtención de nanofibras de cutícula

Las fibras deslignificadas se disponen en una solución de H_2SO_4 entre 6,0 M y 7,0 M, bajo agitación durante un tiempo entre 18 horas y 30 horas, a una temperatura entre 40°C y 60°C. Las fibras se incorporan en una relación fibra: solución de entre 1:20 a 1:30, preferiblemente entre 1:23 y 1:27. Luego del tratamiento con H_2SO_4 , la suspensión se diluye con agua destilada y se neutraliza a un pH entre 6,0 y 7,0 con la adición de NaOH entre el 3% y el 5%. El sólido obtenido se separa mediante filtración, preferiblemente al vacío, con papel filtro con una retención de partículas con tamaño desde 20 μm , por ejemplo, papel de filtro Whatman® número 41.

Opcionalmente, con el objeto de individualizar las fibras a diámetros menores de 100 nm, se preparan suspensiones de las fibras en agua destilada, preferiblemente en concentraciones de entre 0,5% y 1,5% p/v. estas suspensiones se dispersan mediante el empleo de homogeneizadores o dispersantes, por ejemplo, el equipo Ultra Turrax®, en condiciones de agitación de entre 8.000 y 12.000 rpm, durante entre 10 m y 20 minutos. Las suspensiones se someten a limpieza con ultrasonido; por ejemplo, mediante el equipo Branson 1510 ®, utilizando sonda cilíndrica de media pulgada (1,27cm) de diámetro. La limpieza ultrasónica se realiza en baño de hielo a una frecuencia de entre 30 kHz y 50 kHz con una potencia aproximada de 400 W durante un tiempo entre 30 minutos y 40 minutos.

Las nanofibras purificadas e individualizadas se secan con técnicas conocidas, preferiblemente mediante liofilización. En el secado por liofilización las suspensiones se congelan a entre -40 °C y - 60 °C. Las suspensiones congeladas se liofilizan a una temperatura entre -40 °C y - 50 °C, durante un tiempo entre 18 horas y 30 horas,

preferiblemente entre 20 horas y 28 horas, con una presión de entre 2,5 Pa y 3,5 Pa. Las nanofibras secas deben almacenarse en recipientes herméticos a una temperatura entre 0 °C y 10 °C, preferiblemente entre 2 °C y 8 °C para que sean aptas para su incorporación al hidrogel.

Caracterización de las nanofibras

Las nanofibras se pueden caracterizar mediante diversas técnicas seleccionadas de microscopía, espectro infrarrojo, termogravimetría, entre otras.

Determinación de la morfología mediante microscopía: La morfología superficial de las fibras sin tratar y blanqueadas se caracterizan mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Antes del análisis SEM, las muestras se deben recubrir con oro usando el modo de alto vacío.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): Se pueden obtener los espectros infrarrojos para cada una de las fibras obtenidas durante el proceso como son: fibras sin tratar, blanqueadas, hidrolizadas y tratadas con ultrasonido. Los espectros de infrarrojos de transformada de Fourier de las muestras se registran en un espectroscopio en un rango de longitud de onda entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . También puede utilizarse FTIR de las nanopartículas para identificar grupos funcionales de las partículas

Difracción de rayos X: El espectro de difracción de rayos X proporciona información sobre las variaciones que experimenta la estructura de la celulosa durante el proceso descrito.

Análisis termogravimétrico (TGA): Es aplicable a las fibras sin tratar, blanqueadas, hidrolizadas y tratadas con ultrasonido. Además, para tener un criterio de comparación, se debe realizar análisis TGA de una muestra de celulosa microcristalina comercial. Los termogramas se pueden obtener preferiblemente en un equipo DSC/TGA 2STAR SYSTEM (Mettler Toledo) con un rango de temperatura desde 30 °C hasta 600 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min^{-1} , con suministro de nitrógeno (20 mL/min) y crisoles de alúmina con 8 mg de muestra aproximadamente.

Determinación del tamaño de partícula mediante microscopía: Para determinar el diámetro de las nanofibras de cutículas, se obtienen imágenes en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Se deben preparar dispersiones de fibras en agua destilada a una concentración al 0,1% en peso y se montan sobre una rejilla de cobre. Los diámetros de las nanofibras de cutículas se estiman utilizando un software de procesamiento de imágenes

(para el desarrollo de la presente invención se empleó Image J ®). Se toman por lo menos 100 mediciones para obtener la distribución del diámetro. Para medir la longitud de las fibras se debe utilizar un equipo Zetasizer® (Malvern Instruments), para ello se preparan suspensiones de fibras al 0,1% en peso en agua destilada y se someten a un baño de ultrasonido durante 30 min para separar las

fibras. Las mediciones de longitud se deben hacer por lo menos cinco veces, usando 1 mL de suspensión en una celda de poliestireno con ángulo de detección de 90° a temperatura de 25 °C. También es posible emplear microscopia de absorción atómica o por dispersión de luz dinámica (DLS) para determinar el tamaño de las nanopartículas.

4. Elaboración del hidrogel reforzado con nanofibras de cutícula

El hidrogel se sintetiza por el método de polimerización en solución. La reacción se realiza en un reactor equipado con reflujo, con entrada y salida de nitrógeno y agitación magnética. La reacción se puede llevar a cabo por lotes o de manera continua.

En la modalidad de la invención en la que la síntesis se realiza por lotes, se prepara una suspensión de nanofibras en concentraciones entre 2% y 12%, preferiblemente entre 3% y 10%, más preferiblemente entre 3% y 5%. Cuando la concentración de la suspensión de nanofibras se mantiene por debajo del 3% o por encima del 5%, se producen hidrogeles con bajas capacidades de hinchamiento. No obstante, las suspensiones de nanofibras en concentraciones entre 8% y 12%, preferiblemente entre 9% y 11%; a pesar de baja capacidad de hinchamiento de los hidrogeles, tienen una resistencia máxima del hidrogel es 1,5 veces mayor a la resistencia máxima de un hidrogel comercial.

Las soluciones se dispersan con agitación mecánica a una velocidad de entre 7.000 rpm y 12.000 rpm, preferiblemente entre 8.000 rpm y 10.000 rpm, durante un tiempo entre 5 min y 15 min, preferiblemente entre 8 min y 12 min; en el marco de la presente invención se empleó un equipo Ultra Turrax ®, sin embargo, la persona normalmente versada en la materia puede emplear equipos que ejecuten las mismas operaciones aquí señaladas.

En recipiente separado se mezclan los monómeros. Los monómeros se seleccionan de monómeros no biodegradables como aquellos con sustituyentes laterales no ionizables como N-vinilpirrolidona, metacrilato de 2-hidroxietilo, hidroxipropilmetacrilato; monómeros con grupos funcionales ionizables como ácidos acrílicos y sus sales, ácidos metacrílicos y sus sales, polietilenglicol monoacrilato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida, N- isopropil acrilamida, metaacrilamida; monómeros zwitteriónicos; polímeros

naturales biodegradables seleccionados de colágeno, quitosano, gelatina, polisacáridos como almidón, alginato, agarosa; y, combinaciones de estos.

En una modalidad de la invención, en recipiente separado se mezclan entre 6,0 g y 8,0 g de acrilamida por cada 100 mL de solución de reacción con entre 10,0 y 12,0 g de acrilato de potasio por cada 100 mL de suspensión de reacción.

La mezcla de acrilamida y acrilato de potasio se mezcla con la suspensión de nanofibras con agitación durante un tiempo entre 5 minutos y 15 minutos; la suspensión de nanofibras se adiciona en una cantidad de entre 30 mL y 50 mL por cada 100 mL de suspensión de reacción. A continuación, se adiciona persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), en una proporción de entre 0,1% y 0,3% en peso con respecto a la cantidad de monómeros (acrilamida y acrilato de potasio), y un agente entrecruzante en una proporción de entre 0,050% y 0,100% en peso con respecto a la cantidad de monómeros, en donde los agentes entrecruzantes se seleccionan de N,N-metilen bis acrilamida (NMBA), NNNN tetrametilendiamina, tetrametiletilen diamina (TEMED), 1,4-butanedioldiacrilato, ácido cítrico, entre otros. Finalmente, se afora la suspensión al volumen deseado de suspensión de reacción.

El acrilato de potasio se obtiene previamente por neutralización de ácido acrílico con KOH 2,5 M.

La mezcla anterior se dispone en un sistema de reflujo y se burbujea nitrógeno por un tiempo entre 10 y 30 minutos a una velocidad de 15 a 25 mL/min aproximadamente. Posteriormente, se lleva el sistema a una temperatura entre 60 °C y 80 °C, durante un tiempo entre 5 horas y 7 horas para completar la reacción de polimerización. El producto obtenido se corta, preferiblemente de manera manual, del tamaño requerido; para aplicación en agricultura, el tamaño del hidrogel preferido es de 1 a 2 mm. Finalmente, el hidrogel se lava con etanol y se seca a una temperatura entre 60 °C y 80 °C hasta peso constante.

De manera que, la presente invención también se refiere a hidrogeles que comprenden nanofibras de cutículas de plantas suculentas en su estructura, los cuales comprenden entre 0,5% y 20% de nanofibras de cutícula, preferiblemente entre 1% y 15%, aún más preferiblemente entre 2% y 12%; entre 80% y 99% de monómeros seleccionados de monómeros biodegradables y monómeros no biodegradables y combinaciones de

estos, preferiblemente entre 85% y 97%, aún más preferiblemente entre 89% y 94%; y, entre 0,01% y 3% de un agente entrecruzante seleccionado de NN metilenbisacrilamida,

etilenglicol diacrilato, polietilenglicol diacrilato, glutaraldehído yetilenglicol metacrilato, entre otros, preferiblemente entre 0,02% y 2%, aún más preferiblemente entre 0,05% y 0,08%. En donde los monómeros se seleccionan de monómeros no biodegradables como aquellos con sustituyentes laterales no ionizables como N-vinilpirrolidona, metacrilato de 2-hidroxietilo, hidroxipropilmetacrilato; monómeros con grupos funcionales ionizables como ácidos acrílicos y sus sales, ácidos metacrílicos y sus sales, polietilenglicol monoacrilato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, ácido vinil-sulfónico, acrilamida, N- isopropil acrilamida, metaacrilamida; monómeros zwitteriónicos; polímeros naturales biodegradables seleccionados de colágeno, quitosano, gelatina, polisacáridos como almidón, alginato, agarosa; y, combinaciones de estos; preferiblemente, los monómeros se seleccionan de acrilamida, acrilato de potasio, colágeno, quitosano, gelatina, polisacáridos como almidón, alginato, agarosa; y, combinaciones de estos.

Caracterización del hidrogel que comprende nanofibras de cutículas

El hidrogel se puede caracterizar con las técnicas seleccionadas de determinación de la morfología mediante microscopía, FTIR, Difracción de rayos X, TGA, microscopía TEM, microscopía DLS, siguiendo el procedimiento señalado para la caracterización de las nanofibras. Adicionalmente, se pueden emplear las siguientes técnicas:

Determinación de la capacidad y cinética de hinchamiento: Para determinar la cinética de hinchamiento de hidrogeles elaborados con nanopartículas de cutículas de hojas y/o tallos de plantas suculentas, se deben preparar 0,2 g de hidrogel seco sobre un tamiz malla 400 y sumergir en agua destilada por 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, después de cada intervalo de tiempo, eliminar el agua superficial con un paño, y pesar el material hinchado. Determinar la capacidad de hinchamiento de acuerdo con la ecuación 1.

$$Q_t = \frac{M_t - M_o}{M_o} \quad (1)$$

Dónde: Q_t es la capacidad de hinchamiento en el tiempo t , M_t es la masa del polímero en el tiempo t y M_o es la masa del hidrogel seco.

Para determinar la cinética de hinchamiento de la curva Q_t versus el tiempo, utilizar el modelo cinético (Ecuación 2) referenciado en (Karadag, Baris, & Saraydin, 2005).

$$\frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad (2)$$

El hinchamiento en hidrogeles tiene un comportamiento de segundo orden, por lo tanto, la ecuación cinética se convierte en la ecuación (3):

$$1Q=A+Bt \text{ (3)}$$

Dónde: $A=1/k_s Q_{eq}^2$, $B=1/Q_t$, k_s es la constante cinética de hinchamiento, Q_{eq} es la máxima capacidad de hinchamiento o hinchamiento en el equilibrio y Q_t el hinchamiento en el equilibrio.

Capacidad de retención de agua de hidrogeles elaborados con nanopartículas de cutículas: Para determinar la cinética de retención de agua (QR), de los hidrogeles elaborados con nanopartículas de cutícula se debe dejar el hidrogel en hinchamiento durante 24 horas a temperatura ambiente para asegurar que se encuentre su máxima capacidad de hinchamiento. QR se determina de acuerdo con lo propuesto por Zhang et al. (2014), donde el hidrogel hinchado se lleva a centrifugación a 2000 rpm. La capacidad de retención se determina en intervalos de tiempo de 60 segundos durante 15 minutos y se calcula de acuerdo con la ecuación 4.

$$QR=M_t/M_{eq} *100 \text{ (4)}$$

Donde M_{eq} es la masa del hidrogel totalmente hinchado y M_t es la masa del hidrogel centrifugado durante los diferentes intervalos de tiempo. La cinética de retención de agua se determina de acuerdo con la ecuación 3 antes mencionada.

Propiedades mecánicas del hidrogel elaborado con nanopartículas de cutícula: Se debe medir la resistencia máxima a la compresión y el módulo elástico, utilizando una máquina universal de ensayos (Goobrand 50 IR). Utilizar una celda de carga de 100 N y una placa de compresión circular de 10 cm de diámetro, a una velocidad de deformación de 1 mm min⁻¹. Cortar las muestras de forma cilíndrica, de 25 x 25 mm, en su máxima capacidad de hinchamiento.

El proceso según la invención proporciona un hidrogel que es capaz de retener el 50% de su peso en agua, un 30% más en comparación con los hidrogeles convencionales, los cuales retienen cerca del 20% de agua. Además, el hidrogel sintetizado con nanofibras de hojas y/o tallos de cutícula tienen una capacidad de hinchamiento de 432, esto es, 100 veces mayor a la resistencia del hidrogel comercial. Un comportamiento similar se presenta con la resistencia a la compresión, la cual es 2 veces mayor a la resistencia del hidrogel comercial. Por lo tanto, las nanofibras de cutículas de hojas y/o tallos son una solución para mejorar la eficiencia de los hidrogeles comerciales, tanto para retener agua como para mejorar la resistencia mecánica.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 – Preparación de un hidrogel reforzado con fibras de cutícula de fique.

Se seleccionaron fibras de fique las cuales se lavaron con abundante agua, inicialmente corriente para la remoción de impurezas y posteriormente, se hizo un lavado con agua destilada. Las fibras se secaron a 65 °C en horno de convección forzada hasta alcanzar peso constante. Posteriormente, las muestras secas se cortaron en trozos entre 2 a 5 mm de longitud y se colocaron en reflujo de 500 mL y se trataron con NaOH (4% p/v) relación 1:25 por 4 horas a 90°C. Posteriormente, se procedió a blanqueamiento con 20 NaClO₂ al 1,7% p/v y buffer acetato (27g NaOH y 75 mL de CH₃COOH por litro). La solución de NaClO₂ se mezcló con el buffer en relación 1:1 y en proporción 1:20 (fibra solución). A continuación, se llevó a un reflujo a 80 °C durante 6 horas. Tanto la deslignificación como el blanqueamiento se realizaron por duplicado. Finalmente, las fibras se filtraron al vacío, se lavaron hasta pH neutro utilizando agua destilada y se secaron en horno de convección forzada a 50 °C hasta peso constante.

Las fibras se trataron con H₂SO₄ al 6,5 M y se dejaron en agitación durante 24 horas a 50 °C a una relación 1:25 (fibra – solución). Seguidamente, se diluyeron con agua destilada y se neutralizaron con NaOH al 4% hasta que el pH estuviera entre 6,0 y 7,0. Posteriormente, las muestras se filtraron al vacío con papel filtro Whatman® número 41. Para el proceso de nanofibrilación se prepararon suspensiones de 100 mL al 1,0% (p/v) en agua destilada y se sometieron a tratamiento en Ultra Turrax® a 10000 rpm por 15 minutos, posteriormente, se llevaron a tratamiento con ultrasonido (BRANSON 1510®), el cual estaba equipado con sonda cilíndrica de ½" de diámetro. El tratamiento se realizó en baño de hielo a una frecuencia 40 kHz con una potencia de 400 W durante 30 minutos. Las suspensiones de nanofibras se secaron en un liofilizador. Inicialmente, se congelaron a -50 °C durante 24 horas, y posteriormente, se liofilizaron durante 24 horas a temperatura de – 45 °C con presión de 3,0 Pa y se almacenaron en recipientes herméticos a 5 °C para posterior análisis.

Los hidrogeles se sintetizaron por el método de polimerización en solución. La reacción se realizó en un reactor con tapa esmerilada de 500 mL equipado con reflujo, con entrada y salida de nitrógeno y agitación magnética. Se prepararon lotes de reacción de 200 mL, la cantidad de monómeros se mantuvo constante. Se prepararon suspensiones de nanofibras de fique en 80 mL de agua (0%, 3%, 5%, 10% en peso con respecto a la concentración de monómeros) y se dispersaron utilizando Ultra Turrax® a 9000 rpm por 10 min. Por otro lado,

se mezclaron 14,0 g de acrilamida (AM) con 22,0 g de acrilato de potasio (AK), el cual se obtuvo previamente por neutralización de 16,0 g de ácido acrílico (AA) con hidróxido de potasio (KOH) 2,5 M. Posteriormente, se mezcló la solución de nanofibras y las soluciones de monómeros (AM y AK). La mezcla se agitó por 10 minutos. A continuación, se adicionó el iniciador persulfato de potasio, ($K_2S_2O_8$) (0,3% en peso con respecto a la cantidad de monómeros) y el entrecruzante, N,N-metilen bis acrilamida (NMBA) (0,085% en peso con respecto a la cantidad de monómeros). Finalmente, la suspensión se aforó en un matraz volumétrico de 200 mL. La mezcla se llevó al sistema de reflujo y se burbujeó nitrógeno por 20 minutos a una velocidad de 20 mL/min. Posteriormente, el sistema se llevó hasta una temperatura de 70 °C durante 6 horas para completar la reacción de polimerización. El producto final se cortó manualmente a un tamaño de 1 a 2 mm, se lavó con etanol y se secó a 70 °C hasta peso constante.

Los resultados obtenidos con la aplicación del método de la presente invención con fibras de fique se presentan a continuación:

Observación morfológica de fibras de cutículas de hojas de fique:

Las micrografías SEM de las Figuras 2a y 2b corresponden a muestras de fibras de fique sin tratar y blanqueadas respectivamente. Los materiales lignocelulósicos sin ningún tratamiento no presentan homogeneidad debido a la presencia de compuestos como lignina, hemicelulosa, pectina entre otros, que actúan como aglutinantes impidiendo la desfibrilación de las cadenas de celulosa. La fibra de fique blanqueada (Figura 2b) presenta rugosidad superficial y su diámetro osciló entre 9 a 21,4 μm , en comparación de la fibra de fique sin tratar (Figura 2a), en las que se observa fibras de aspecto rígido y aglutinadas unas con otras (diámetro aproximado de 34,2 μm).

Análisis FITR:

El espectro infrarrojo de la fibra de fique sin tratar (F-NAT) se muestra en la Figura 4a. Se observan dos zonas de absorción, la primera comprendida entre 600 y 1750 cm^{-1} y la segunda entre 2800 y 3400 cm^{-1} . En general, la banda de absorción que se obtuvo a 3346 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH), a su vez las bandas a 2851 cm^{-1} corresponden al estiramiento C-H presente en la celulosa, hemicelulosa y lignina (Zhang et al., 2014). La banda a 1740 cm^{-1} representan las vibraciones C=O presentes en los grupos éster (-COO-) y (H₃CO-), característico de la hemicelulosa o del enlace éster del grupo carboxílico (-COOH) de los ácidos ferúlico y p-cumárico, pertenecientes a la lignina

(Li et al., 2009; Zhang et al., 2014). La banda a 1238 cm⁻¹ corresponde a la vibración –C-O-C- presente en los enlaces entre el anillo aromático y los grupos metoxilo en la lignina (Xie, Hse, Hoop, et al., 2016). Así mismo, las bandas a 1649, 1460 y 1421 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento C=C presente en los anillos aromáticos en la lignina (Candra et al., 2016; Xie, Hse, Hoop, et al., 2016; Xie, Hse, Li, et al., 2016; Zhang et al., 2014). Finalmente, la banda a 1028 cm⁻¹ hace referencia al estiramiento C-O-C del enlace del anillo β-1,4-glicosídico entre las unidades de D-glucosa en celulosa (Candra et al., 2016).

En la Figura 4b se muestran los espectros FTIR de los diferentes tratamientos para muestras de fique (blanqueada (FB), hidrolizada (FH), tratada con ultrasonido (FUS) y la muestra de celulosa comercial (CC)). En el espectro de FB se evidencia la eliminación de la banda 1739, 1238, 1649, 1460 y 1421 cm⁻¹, indicando la remoción de lignina y hemicelulosa por efecto del tratamiento químico. Hay que destacar, el incremento en la intensidad de las bandas alrededor de 1030, 3332 y 2900 cm⁻¹, típicos de los grupos funcionales de la celulosa y se hacen más pronunciados en los espectros FH y FUS. Se observa, además, que en FB la aparición de bandas en 1160, 1315, 897 cm⁻¹, de igual modo, se hacen más intensos por efecto del tratamiento con H₂SO₄ y por el tratamiento con US. Se resalta, además, la aparición de la banda en 1428 cm⁻¹ y el incremento en la intensidad de las bandas alrededor de 1367 y 1315 cm⁻¹ en el espectro de FUS. Lo cual coincide con lo reportado por Candra et al. (2016), donde se indica que señales agudas alrededor de 1426 y 897 cm⁻¹, 1370 y 2900 cm⁻¹ reflejan la banda cristalina de celulosa.

Análisis termogravimétrico:

En la Figura 6 se presentan las derivadas termogravimétricas de las muestras de estudio para cada uno de los tratamientos propuestos con fibra de fique. En todas las muestras se observa un primer pico poco pronunciado entre 50 y 150 °C que corresponde al proceso de evaporación de agua. Se observan puntos de degradación máxima en el rango de 200 a 400 °C y un tercer pico pronunciado entre 400 y 500 °C. Para las muestras de fibra de fique las muestras de FUS y FH presentaron un solo punto de degradación máxima en comparación con las muestras de FB y F-NAT, esto indica mayor estabilidad térmica debido a la eliminación de sustancias térmicamente menos estables como la hemicelulosa y las pectinas, causada por los tratamientos químicos combinados con ultrasonido. Adicionalmente, a muestra de FH tuvo un punto de degradación máxima de 340 °C aproximado al punto de degradación de la muestra de CC 338 °C, lo cual es típico de la

celulosa. Por otro lado, se observa que el inicio de intervalo de la temperatura de degradación se da alrededor de 275 °C para la muestra de FH.

Tamaño de partícula:

Para nanofibras de fique se obtuvieron tamaños de partícula de $25,2 \pm 6,2$ nm, de diámetro. Se observa que el proceso de tratamiento con H₂SO₄ combinado con ultrasonido, conduce a la individualización de fibras a diámetros menores de 100 nm, los cuales inicialmente se encontraban entre 1,4 y 21,4 μ m. En la Figura 8c se muestran los histogramas de los diámetros de las nanofibras obtenidas para cada una de las muestras de estudio. Los resultados de los diámetros, longitud y relación de aspecto (L/D) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de nanofibras de cutículas de hojas de fique

Fibra	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	Relación de aspecto (L/D)
Fique	25,2±6,2	483,8±283,2	19,2±12,2

Capacidad y cinética de hinchamiento:

Se pesaron 0,2g de hidrogel seco sobre un tamiz malla 400 y se sumergió en agua destilada por 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos, después de cada intervalo de tiempo, se eliminó el agua superficial con un paño, y se pesó el material hinchado. En la Tabla 2, se muestran los resultados de los parámetros de capacidad y cinética de hinchamiento para hidrogeles, en los que se le adicionaron 3% (HF 3%), 5% (HF 5%) y 10% (HF 10%) de nanofibras de fique respectivamente. Se observa que por efecto de la adición de nanofibras, la capacidad de hinchamiento en el equilibrio (Q_{eq}) se incrementó hasta $474 \pm 12,05$ g/g para HF 3% en comparación con el hidrogel sin fibra HSF ($310 \pm 8,72$ g/g), HF 5% ($305 \pm 12,23$) e HF 10% ($291 \pm 13,84$) respectivamente. Los resultados indican que el aumento por encima al 3% de nanofibras de celulosa contribuye negativamente sobre la capacidad de hinchamiento.

Las tendencias de hinchamiento fueron similares en los primeros 30 minutos de inmersión, alcanzándose el equilibrio alrededor de los 120 minutos, lo cual se evidencia con el valor de K_{is} (constante inicial de hinchamiento), cuyo valor es similar para los tres hidrogeles (ver Figura 10b). En cuanto a la velocidad hinchamiento (K_s), se observa que los hidrogeles sintetizados con nanofibras presenta una mayor velocidad de hinchamiento. Finalmente,

los hidrogeles sintetizados presentan una cinética de hinchamiento de orden dos, evidenciado por el valor de R2 cuyo calor se encuentra alrededor del 0,99.

Tabla 2. Comparación de Parámetros de la cinética de hinchamiento de hidrogeles elaborados con diferentes concentraciones de nanofibras de cutículas de fique e hidrogeles elaborados sin nanofibras (HSF)

Hidrogel	Q_{eq} [gH ₂ O/gHidrogel]	Q_t [gH ₂ O/gHidrogel]	K_s [(gH ₂ O/gHidrogel) min ⁻¹]	K_{is} [(gH ₂ O/gHidrogel) min ⁻¹]
HSF	310±8,72	324	2,35E-04	24,77
HF NF 3%	474±12,05	536	5,02E-05	14,42
HF NF 5%	305±12,23	338	1,03E-04	11,82
HF NF 10%	291±13,84	318	1,24E-04	12,57

Capacidad de retención de agua:

La QR en función del tiempo se muestra en la Figura 12. La retención de agua del hidrogel sin nanofibras disminuyó rápidamente a partir de los 60 segundos y pasados 15 minutos perdió alrededor del 80% de su peso en comparación con los hidrogeles con nanofibras donde la capacidad de retención estuvo por encima del 50% con un $75,3 \pm 7,36 \%$, $64,2 \pm 3,93 \%$ y $58,9 \pm 3,99\%$ para hidrogeles al 5, 10 y 3% respectivamente.

Resistencia a la compresión:

El hidrogel sintetizado con nanofibras al 5% presentó la mayor resistencia a la compresión ($16,39 \pm 4,30$ kPa) siendo 2,5 mayor a la resistencia del hidrogel sin nanofibras ($6,49 \pm 2,48$ kPa). Para el hidrogel sintetizado con nanofibras al 10%, aunque su resistencia máxima disminuyó ($10,48 \pm 1,25$ kPa), es 1,6 veces mayor con el hidrogel sin fibra.

Tabla 3. Ensayos de compresión de hidrogeles sin adición de nanofibras (HSF) y adicionados con 3%, 5% y 10% de nanofibras de cutículas de hojas de fique.

Nivel	R_c [kPa]
HSF	$6,49 \pm 2,48^a$
HF 3%	$7,79 \pm 3,45^{a,b}$
HF 5%	$16,39 \pm 4,30^c$
HF 10%	$10,48 \pm 1,25^b$

Microscopia SEM:

La Figura 14 muestra las micrografías SEM de los hidrogeles secos sin fibra y con nanofibras al 3% y sus respectivas muestras, que fueron hinchadas y liofilizadas. La superficie de los hidrogeles con nanofibras muestra una superficie más rugosa (Figura 14b y 14d) que las muestras sin nanofibras (Figura 14a y 14c). La morfología del hidrogel liofilizado con nanofibras (Figura 14d) es irregular, con la presencia de algunos poros que se formaron durante el hinchamiento con agua.

Ejemplo 2 - Preparación de un hidrogel reforzado con fibras de cutícula de Aloe vera.

Se seleccionaron hojas de Aloe vera, las cuales se lavaron con abundante agua y se desinfectaron por inmersión en una solución desinfectante. Se retiraron las cutículas haciendo cortes en los bordes exteriores, en las puntas y en las bases de las hojas y se retiró y descartó el material succulento mediante raspado de la cutícula. Se cortó la cutícula en cuadrados de aproximadamente 1x1 cm.

Las cutículas cortadas se secaron por liofilización congelando las cutículas a temperatura de aproximadamente -40°C por 24 horas, en el equipo liofilizador Labconco freezone 6 plus®, utilizando una presión de vacío de aproximadamente 12 Pa, y una temperatura en el condensador de -50°C. El secado se hizo hasta una humedad final de 6%. Las cutículas secas se molieron y se pasaron por un tamiz con tamaño de poro de 38 µm.

La extracción de las fibras se hizo mediante un tratamiento fitoquímico con una solución de HCl 0,01 M a 70 °C por 2 h. A continuación, se adicionó amoníaco hasta ajustar el valor de pH a 9,5. Finalmente, se filtró al vacío y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Las fibras se secaron a una temperatura de 50 °C aproximadamente hasta peso constante.

Las fibras secas se dispusieron en una solución de NaOH al 4% p/v durante 4 horas a una temperatura de 90 °C y una relación fibra: solución de 1:25. Las fibras deslignificadas se blanquearon con una solución de buffer acetato y clorito de sodio 1,7% p/v, en donde el buffer acetato comprendía aproximadamente 27 g de NaOH y alrededor de 75 mL de ácido acético por litro de solución. La solución de clorito y buffer se mezclaron en una relación entre 1:1; mientras que la proporción fibra: solución NaClO₂ – buffer se encontraba en una relación 1:20. Las fibras suspendidas en la solución del buffer y el clorito de sodio se sometieron a reflujo a 80 °C, durante 6 horas. Las fibras obtenidas se separaron mediante filtración al vacío y se lavaron hasta pH neutro con agua destilada.

Las fibras blanqueadas se dispusieron en una solución de H₂SO₄ 6,5 M, bajo agitación durante 24 horas, a una temperatura de 50°C. Las fibras se incorporaron en una relación

fibra: solución de entre 1:25. Luego del tratamiento con H₂SO₄, la suspensión se diluyó con agua destilada y se neutralizó con la adición de NaOH al 4%. El sólido obtenido se separó mediante filtración al vacío, con papel filtro Whatman® número 41.

Para individualizar las fibras se prepararon suspensiones de las fibras en agua destilada al 1,0% p/v y se dispersaron con el equipo Ultra Turrax® a 10.000 rpm por 15 minutos. Las suspensiones se trataron con ultrasonido con el equipo Branson 1510®, utilizando sonda cilíndrica de media pulgada (1,27cm) de diámetro. La limpieza ultrasónica se realiza en baño de hielo a una frecuencia de entre 40 kHz con una potencia aproximada de 400 W durante entre 30 minutos.

Las nanofibras purificadas y separadas se secaron mediante liofilización congelando las suspensiones a -50 °C, durante 24 horas, y posteriormente, liofilizando por 24 horas a temperatura de - 45°C con presión de 3,0 Pa, en el equipo EYELA PRF-1000®. Las nanofibras secas se almacenaron en recipientes herméticos a una temperatura de 5 °C.

Para la síntesis del hidrogel, se prepararon 200 mL de suspensión de reacción. Para tal fin, se prepararon 80 mL de suspensiones de nanofibras al 3%, 5% y 10%; las suspensiones se dispersaron con el equipo Ultra Turrax® a 9000 rpm por 10 min.

En recipiente separado, se mezclaron 14,0 g de acrilamida con 22,0 g de acrilato de potasio. El acrilato de potasio se obtuvo previamente por neutralización de 16,0 g de ácido acrílico con KOH 2,5 M.

Posteriormente, se mezclaron la suspensión de nanofibras y las soluciones de monómeros acrilamida y acrilato de potasio con agitación durante 10 minutos. Se adicionó K₂S₂O₈ en un 0,3% en peso con respecto a la cantidad de monómeros y N,N-metilen bis acrilamida (NMBA en un 0,085% en peso con respecto a la cantidad de monómeros. Finalmente, se aforó la suspensión en un matraz volumétrico de 200 mL. La mezcla se llevó al sistema de reflujo y se burbujeó nitrógeno por 20 minutos a una velocidad de 20 mL/min. Posteriormente, se llevó el sistema a una temperatura de 70 °C durante 6 horas. El producto se cortó manualmente a un tamaño de 1 a 2 mm, se lavó con etanol y se secó a 70 °C hasta peso constante.

Los resultados obtenidos con la aplicación de la presente invención se presentan a continuación:

Observación morfológica de fibras de cutículas de hojas de Aloe vera:

Las micrografías SEM en la Figura 1 corresponden a muestras de fibras de cutículas de Aloe vera sin tratar y blanqueadas respectivamente. Se observa que estas fibras no presentan homogeneidad debido a la presencia de compuestos como lignina, hemicelulosa, pectina entre otros, que actúan como aglutinantes impidiendo la desfibrilación de las cadenas de celulosa. Lo anterior, es evidente para las muestras de Aloe vera sin tratar (Figura 1a) en comparación con sus correspondientes fibras blanqueadas (Figura 1b) en las cuales se evidencia un cambio morfológico observándose fibrillas con un diámetro definido y uniforme cuyo tamaño aproximado

obtenido 1,8 μm , lo que indica que la lignina y la hemicelulosa que envuelven las fibras de celulosa han sido casi completamente removidas por efecto del tratamiento químico.

Análisis FITR:

Los espectros infrarrojos de las fibras de cutícula de Aloe vera sin tratar (AV-NAT)) se muestran en la Figura 3a. Se observa dos zonas de absorción: la primera comprendida entre 600 y 1750 cm^{-1} y la segunda entre 2800 y 3400 cm^{-1} . En general, las bandas de absorción que se obtuvieron 3367 cm^{-1} para AV-NAT corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH), a su vez los picos a 2850 cm^{-1} para AV-NAT corresponde al estiramiento C-H presente en la celulosa, hemicelulosa y lignina (P. P. Zhang et al., 2014). El pico a 1734 cm^{-1} para AV-NAT encontrados en los espectros representan la vibración C=O presente en los grupos éster (-COO-) y (H₃CO-) característico de la hemicelulosa o el enlace éster del grupo carboxílico (-COOH) de los ácidos ferúlico y p-cumárico pertenecientes a la lignina (Li et al., 2009; P. P. Zhang et al., 2014). El pico a 1240 cm^{-1} corresponde a la vibración –C-O-C- presente en los enlaces entre el anillo aromático y los grupos metoxilo en la lignina (Xie, Hse, Hoop, et al., 2016a). Los picos 1601, 1510 y 1458 cm^{-1} para AV-NAT corresponde al estiramiento C=C presente en los anillos aromáticos en la lignina (Candra, George, & Narayanankutty, 2016; Xie, Hse, Hoop, et al., 2016b; Xie, Hse, Li, et al., 2016; P. P. Zhang et al., 2014). Finalmente, los picos 1028 cm^{-1} para AV-NAT hace referencia estiramiento C-O-C de los enlaces de anillo β -1,4-glicosídico entre las unidades de D-glucosa en celulosa (Candra et al., 2016).

En la Figura 3b se muestran los espectros de los diferentes tratamientos para muestras de fibras de cutícula de hojas de Aloe vera (blanqueada (AVB), hidrolizada (AVH), tratada con ultrasonido (AVUS) y las fibras control correspondientes a muestra de celulosa cristalina (CC)). La banda alrededor de 1600 cm^{-1} se hace más pronunciado en AVB y es más

evidente en AVH en comparación con AV-NAT. Aunque dicha banda corresponde a grupos funcionales de hemicelulosa y lignina, dicha banda también pertenece a vibraciones del grupo OH correspondiente al agua absorbida dado el comportamiento hidrófilo que tienen las fibras de cutícula de hojas de Aloe vera. El agua atrapada dentro de la estructura de estas se presenta como agua libre y agua ligada. La presencia de una u otra depende de la microestructura y porosidad de la fibra. Por último, el espectro de la fibra AVUS el pico alrededor de 1600 cm^{-1} aunque no desaparece en su totalidad disminuye su intensidad a su vez se observa señales

alrededor de 1421 cm^{-1} y 891 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} y 2918 cm^{-1} que indican la presencia de estructuras cristalinas.

Análisis termogravimétrico:

En la Figura 5 presenta las derivadas termogravimétricas de las fibras de cutículas de hojas de Aloe vera para cada uno de los tratamientos propuestos. En todas las muestras se observa un primer pico poco pronunciado entre 50 y $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde al proceso de evaporación de agua. Se observan puntos de degradación máxima en el rango de 200 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tercer pico pronunciado entre 400 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La muestra de AVUS y AVH presentan un solo punto de degradación máxima en comparación con las muestras de AVB y AV-NAT esto indica mayor estabilidad térmica debido a la eliminación de sustancias térmicamente menos estables como las hemicelulosas y las pectinas causada por los tratamientos químicos combinados con ultrasonido.

Según los reportado por (Barbash et al., 2016; Hashaikeh & Abushammala, 2011) bajas temperaturas de degradación de nanofibras de celulosa están relacionada con el número de cadenas terminales libres las cuales se descomponen a temperaturas más bajas. Igualmente, de acuerdo con lo reportado por (Barbash et al., 2016; Roman & Winter, 2004) el aislamiento de nanofibras de celulosa por hidrólisis con H_2SO_4 causan una disminución significativa en la temperatura de degradación y un incremento en el rango de temperatura de degradación causado por la inclusión de grupos sulfato en las cadenas de celulosa. Dicho comportamiento es evidente para las muestras trabajadas en esta investigación. Sin embargo, según (Rämänen, Penttilä, Svedström, Maunu, & Serimaa, 2012) el efecto de disminución de la termoestabilidad disminuye cuando los grupos sulfato se neutralizan antes del proceso de secado, lo cual se realizó para las tres muestras posterior al proceso de hidrólisis ácida. Los mencionados autores reportan, además, que el método de secado

es otro factor que influye sobre la estabilidad térmica de las nanofibras de celulosa, dichas diferencias se deben al reordenamiento que sufren las fibras por efecto de la eliminación de agua. Cuando las muestras se secan de manera convencional, las nanofibras son libres de formar una fase homogénea con distancia definida entre partículas. Mientras que el proceso de secado por liofilización requiere congelamiento inicial. En dicho estado las nanofibrillas no pueden reordenarse durante el proceso de sublimación de agua, obteniéndose agrupaciones de nanofibras dispersas y una superficie específica más alta (Rämänen et al., 2012) afectando la estabilidad térmica. Además, a bajas temperatura la reagrupación de las fibrillas se produce de forma aleatoria quedando gran parte de cadenas de celulosa libres (Hashaikeh & Abushammala, 2011). Lo anterior, es importante considerarlo en esta investigación ya que las muestras una vez terminado el proceso de hidrólisis se sometieron a secado en un horno de convección forzada y, posterior al tratamiento con ultrasonido se sometieron a secado por liofilización.

Tamaño de partícula:

En la Figura 7 se muestran los resultados del tamaño de partícula en suspensión de nanofibras de cutícula de hojas de Aloe vera obtenidas por tratamiento con H₂SO₄ combinado con ultrasonido. La distribución de tamaño presenta dos picos. Las nanofibras de celulosa presentan una forma alargada típica cuyo diámetro varía desde 10 nm hasta 100 nm. Los resultados de la longitud y diámetro de las nanofibras obtenidas para cada una de las muestras de estudio se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Tamaño de nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera

Fibra	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	DPI
Cutículas de hojas de <i>Aloe vera</i>	31,4±7,5	3811±397,2	121,4

Capacidad y cinética de hinchamiento:

En la Tabla 5 se muestra los resultados de los parámetros de capacidad y cinética de hinchamiento para hidrogeles en los que se le adicionaron 3%, 5% y 10% de nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera. Se observa que por efecto de la adición de estas nanofibras que la capacidad de hinchamiento (Q_t) se incrementó hasta a 476±6,75 y 432±7,34 g/g para hidrogeles con 3 y 5% en contenido de nanofibras respectivamente en comparación con el hidrogel sin fibra (310±18,72g/g). El hidrogel sin fibra presentó un hinchamiento similar al hinchamiento del hidrogel adicionado de 10% de nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera (295±12,64). Se evidencia que la adición de nanofibras de cutículas de hojas de Aloe

vera hasta en un 5% mejoran la capacidad de hinchamiento en hidrogeles base acrílica. Las tendencias de hinchamiento son similares en los primeros 30 minutos de inmersión (ver Figura 9a), alcanzándose el equilibrio alrededor de los 120 minutos. Finalmente, los hidrogeles sintetizados presentan una cinética de hinchamiento de orden dos (2) evidenciado por el valor de R² (ver Figura 5b) cuyo valor se encuentra alrededor del 0,99.

Tabla 5. Comparación de Parámetros de la cinética de hinchamiento de hidrogeles elaborados con diferentes concentraciones de nanofibras de cutículas de Aloe vera e hidrogeles elaborados sin nanofibras (HSF)

Hidrogel	Q_{eq} [gH ₂ O/gHidrogel]	Q_t [gH ₂ O/gHidrogel]	K_s [(gH ₂ O/gHidrogel) min ⁻¹]	K_{is} [(gH ₂ O/gHidrogel) min ⁻¹]
HSF	310±8,72	324	2,35E-04	24,77
HF NF 3%	476±6,75	508	8,99,E-05	23,21
HF NF 5%	432±7,34	446	2,48,E-04	49,34
HF NF 10%	295±12,64	317	1,17,E-04	11,77

Capacidad de retención de agua:

La capacidad de retención de agua en función del tiempo se muestra en la Figura 11 para hidrogeles sintetizados con nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera al 3%, 5%, 10% y sin nanofibras. La retención de agua de los hidrogeles sin nanofibras disminuyó rápidamente a partir de los 60 segundos y pasado 5 minutos perdió más del 10% de su peso, en comparación con los hidrogeles adicionados de nanofibras donde la pérdida de peso estuvo por debajo del 3%. Según (S. Zhang et al., 2014), este comportamiento se debe a la forma como se absorbe el agua en los hidrogeles, la cual existe en tres estados: ligada, capilar y libre. El agua libre es el más fácil de eliminar, en comparación con el agua capilar y ligada. Por lo anterior, la adición de nanofibras de cutícula de hoja de Aloe vera permite una mayor retención de agua dado el incremento de los grupos hidroxilo de la celulosa que incrementan las fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno) con el agua. Además, las nanofibras dispersas en la red polimérica actúan como puntos de reticulación adicional impidiendo la difusión de las moléculas de agua hacia la superficie del hidrogel, fenómeno conocido como tortuosidad.

Resistencia a la compresión:

Los hidrogeles sintetizados muestran que el hidrogel sintetizado con nanofibras al 5% presentó la mayor resistencia a la compresión (13,13±3,72 kPa) siendo 2,0 veces mayor a

la resistencia del hidrogel sin nanofibras ($6,49 \pm 2,48$ kPa) (Tabla 3). Se evidenció que las propiedades mecánicas, resistencia a la compresión, dependen del porcentaje de carga de las nanofibras, que para este estudio presentaron un valor máximo en un 5% en concentración de nanofibras.

Tabla 6. Ensayos de compresión de hidrogeles sin adición de nanofibras (HSF) y adicionados con 5% de nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera (HF).

Nivel	R _c [kPa]
HSF	$6,49 \pm 2,48^a$
HF 5%	$13,13 \pm 3,720^c$

Microscopia SEM:

La Figura 13 muestra las micrografías SEM de los hidrogeles secos (xerogel). La superficie de los hidrogeles con nanofibras de cutículas de hojas de Aloe vera muestran una superficie más rugosa (Figura 6 b, c, d) comparado con la superficie de los hidrogeles sin nanofibras (Figura 7a).

Conforme a lo anterior, mientras un hidrogel comercial es capaz de retener el 20% de su peso en agua, los hidrogeles adicionados con nanofibras de cutículas de Aloe vera son capaces de retener por encima del 50% de agua, lo que representa una diferencia en la retención de agua de 30%. Además, el hidrogel sintetizado con nanofibras de hojas y/o tallos de cutícula al 5% tiene una capacidad de hinchamiento de 432, siendo 100 veces mayor a la resistencia del hidrogel comercial. Un comportamiento similar se presenta con la resistencia a la compresión, la cual fue 2 veces mayor a la resistencia del hidrogel comercial. Cuando se adicionan nanofibras de cutículas al 10%, aunque la resistencia máxima del hidrogel disminuye, esta es 1,5 veces mayor a la resistencia máxima de un hidrogel comercial. Lo anterior indica que las nanofibras de cutículas de hojas y/o tallos de plantas suculentas son una solución para mejorar la eficiencia de los hidrogeles comerciales, tanto para retener agua como para mejorar la resistencia mecánica.

Adicionalmente, aunque los hidrogeles de nanofibras de fique tienen propiedades mejoradas respecto de los hidrogeles comerciales, los hidrogeles con nanofibras de cutícula de plantas suculentas tiene propiedades superiores respecto de los hidrogeles de nanofibras de fique, tal como se evidencia con los anteriores resultados.

Las figuras presentadas en la presente descripción se presentan con propósitos meramente ilustrativos. Las figuras descritas no limitan el alcance de la invención divulgada. Una persona versada en el arte es capaz de concebir modificaciones posteriores a los principios determinados en el presente documento.

Aunque algunas modalidades de la invención se describen en la presente descripción, se apreciará que numerosas modificaciones y otras modalidades pueden concebirse por aquellos expertos en la materia con posterioridad a la divulgación de la presente invención. Por ejemplo, las características para las diferentes modalidades pueden usarse en otras modalidades. Por lo tanto, se entenderá que las reivindicaciones anexas pretenden cubrir todas las modificaciones y modalidades que están dentro del espíritu y alcance de la presente descripción.

Referencias bibliográficas

Barbash, V. A., Yaschenko, O. V., Alushkin, S. V., Kondratyuk, A. S., Posudievsky, O. Y., & Koshechko, V. G. (2016). Effect of mechanochemical treatment of cellulose on characteristics of nanocellulose films. *Springer Proceedings in Physics*, 183, 513–521. http://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_41

Candra, J., George, N., & Narayanankutty, S. (2016). Isolation and 15 Characterization of Cellulose Nanofibrils From Arecanut Husk Fibre. *Carbohydrate Polymers*. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.015>

Cannazza, G., Cataldo, A., De Benedetto, E., Demitri, C., Madaghiele, M., & Sannino, A. (2014). Experimental Assessment of the Use of a Novel Superabsorbent polymer (SAP) for the Optimization of Water Consumption in Agricultural Irrigation Process. *Water*, 6(7), 2056–2069. <http://doi.org/10.3390/w6072056>

Cortés, A. B., Xiomara, I., Ramírez, B., Francisco, L., Eslava, B., & Niño, R. (2007). Evaluación de hidrogeles para aplicaciones agroforestales. *Revista Ingeniería e Investigación*, 27(3), 35–44.

FAO (Food and Agriculture Organization). (2013). Afrontar la escasez de agua -un marco de acción para la agricultura y la seguridad alimentaria. Informe Sobre Temas Hídricos. Retrieved from <http://www.fao.org/3/a-i3015s.pdf>

FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). (2002). El estado mundial de la agricultura y la alimentación.

Feng, H., Li, J., & Wang, L. (2010). Preparation of biodegradable flax shive cellulose-based superabsorbent polymer under microwave irradiation. *BioResources*, 5(3), 1484–1495. <http://doi.org/10.15376/biores.5.3.1484-1495>

Gascue, B. R. De, Aguilera, R., Ramirez, M., Prin, J. L., & Torres, C. (2006). Los hidrogeles poliméricos como potenciales reservorios de agua y su aplicación en la germinación de semillas de tomate en diferentes tipos de suelos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(3), 199–210.

Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F. T., ... Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72, 365–385. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.017>

Hashaikeh, R., & Abushammala, H. (2011). Acid mediated networked cellulose: Preparation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1088–1094. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.081>

Hüttermann, A., Oriquiriza, L. J. B., & Agaba, H. (2009). Application of superabsorbent polymers for improving the ecological chemistry of degraded or polluted lands. *Clean - Soil, Air, Water*, 37(7), 517–526. <http://doi.org/10.1002/clen.200900048>

IDEAM (Instituto de Estudios Ambientales). (2015). Informe del estado del Medio Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables 2012, 2013 y 2014 (Versión preliminar) Tomo III: Calidad del agua, generación de residuos y presencia de sustancias químicas en el territorio. Retrieved from <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/022651/InformeTomo3.pdf>

Kabiri, K., Omidian, H., Doroudiani, S., & M Zohuriaan. (2011). Superabsorbent Hydrogel Composites and Nanocomposites: A Review. *Polymer Composites*, 21, 278–289. <http://doi.org/10.1002/pc.21046>

Karadag, E., Baris, O., & Saraydin, D. (2005). Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. *Materials and Design*, 26(4), 265–270. <http://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.07.014>

Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 94–99. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>

Liu, T., Qian, L., Li, B., Li, J., Zhu, K., Deng, H., ... Wang, X. (2013). Homogeneous synthesis of chitin-based acrylate superabsorbents in NaOH / urea solution. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 261–271. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.010>

Milani, P., França, D., Balieiro, A. G., & Faez, R. (2017). Polymers and its applications in agriculture. *Polímeros*, 27(3), 256–266. <http://doi.org/10.1590/0104-1428.09316>

Mo, C., Shu-quan, Z., Hua-min, L., Zhan-bin, H., & Shu-qin, L. (2006). Synthesis of Poly (acrylic acid)/ Sodium Humate Superabsorbent Composite for Agricultural Use. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5137–5143. <http://doi.org/10.1002/app.24661>

Passaglia, E., Bertoldo, M., Coiai, S., Augier, S., Savi, S., & Ciardelli, F. (2008). Nanostructured polyolefins / clay composites: role of the molecular interaction at the interface. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(April), 560–568. <http://doi.org/10.1002/pat>

Rämänen, P., Penttilä, P. A., Svedström, K., Maunu, S. L., & Serimaa, R. (2012). The effect of drying method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers. *Cellulose*, 19(3), 901–912. <http://doi.org/10.1007/s10570-012-9695-3>

Rodrigues, Cristiane, S., Antonio, P., R, F., Rubira, A., Muniz, E., & Martins, A. (2013). Superabsorbent Hydrogel Composites with a Focus on Hydrogels Containing Nanofibers or Nanowhiskers of Cellulose and Chitin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1–13. <http://doi.org/10.1002/app.39725>

Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulphate groups from sulphuric acid hydrolysis on the thermal degradation behaviour of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, (5), 1671–1677.

Sannino, A., Demitri, C., & Madaghiele, M. (2009). Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications. *Materials*, 2(2), 353–373. <http://doi.org/10.3390/ma2020353>

Spagnol, C., Rodrigues, F. H. a, Neto, A. G. V. C., Pereira, A. G. B., Fajardo, A. R., Radovanovic, E., ... Muniz, E. C. (2012). Nanocomposites based on poly(acrylamide-co-

acrylate) and cellulose nanowhiskers. *European Polymer Journal*, 48(3), 454–463. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.12.005>

Spagnol, C., Rodrigues, F., Pereira, A., Fajardo, A., Rubira, A., & Muniz, E. (2012a). Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2038–2045. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.017>

Spagnol, C., Rodrigues, F., Pereira, A., Fajardo, A., Rubira, A., & Muniz, E. (2012b). Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch- g -poly (sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers. *Cellulose*, 19, 1225–1237. <http://doi.org/10.1007/s10570-012-9711-7>

Valle, U. del. (2015). Con caña, el Valle no será sostenible al 2065. Retrieved from <https://www.univalle.edu.co/medio-ambiente/con-cana-el-valle-no-sera-sostenible-al-2065>

Wen, Y., Zhu, X., Gauthier, D., An, X., Cheng, D., Ni, Y., & Yin, L. (2015). Development of poly (acrylic acid)/ nanofibrillated cellulose superabsorbent composites by ultraviolet light induced polymerization. *Cellulose*, 2499–2506. <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0639-6>

Xie, J., Hse, C., Hoop, C. F. De, Hu, T., Qi, J., & Shupe, T. F. (2016a). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. *Carbohydrate Polymers*, 151, 725–734. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.011>

Xie, J., Hse, C., Hoop, C. F. De, Hu, T., Qi, J., & Shupe, T. F. (2016b). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication. *Carbohydrate Polymers*, 151, 725–734. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.011>

Xie, J., Hse, C., Li, C., Shupe, T., Hu, T., Qi, J., & Hoop, C. (2016). Characterization of Microwave Lique fi ed Bamboo Residue and Its Potential Use in the Generation of Nano fi brillated Cellulosic Fiber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00497>

Zhang, P. P., Tong, D. S., Lin, C. X., Yang, H. M., Zhong, Z. K., Yu, W. H., & Wang, H. (2014). Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals. <http://doi.org/10.1002/apj>

Zhang, S., Guan, Y., Fu, G. Q., Chen, B. Y., Peng, F., Yao, C. L., & Sun, R. C. (2014). Organic/inorganic superabsorbent hydrogels based on xylan and montmorillonite. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <http://doi.org/10.1155/2014/675035>

Zhong, K., Zheng, X. L., Mao, X. Y., Lin, Z. T., & Jiang, G. B. (2012). Sugarcane bagasse derivative-based superabsorbent containing phosphate rock with water-fertilizer integration. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 820–826. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.006>

Zhou, C., & Wu, Q. (2011). A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(1), 155–162. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.12.030>