



## Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido de nanocelulosas de cáscara de sandía (*Citrullus lanatus*)

Morphological characterization by scanning electron microscopy of nanocelluloses of watermelon (*Citrullus lanatus*) peel

Diana García<sup>1</sup>; Rosita Zegarra<sup>1</sup>; Javier S. Cordova-Ramos<sup>2, \*</sup>; Silvia Pilco-Quesada<sup>1</sup>; Jorge Jave<sup>2</sup>; Alfonso Ruiz<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Escuela de Ingeniería de Industrias Alimentarias. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Peruana Unión. Carretera central km 19.5. Lima, Perú.

<sup>2</sup> Escuela de Ciencia de los Alimentos. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Av. Universitaria /Calle Germán Amézcaga 375, Lima, Perú.

<sup>3</sup> Escuela de Ingeniería Agroindustrial. Universidad Nacional de Huancavelica. Av. Común Era. Acobamba, Perú.

ORCID de los autores

D. García: <https://orcid.org/0000-0002-3468-9454>

J. S. Cordova-Ramos: <https://orcid.org/0000-0002-9292-6585>

J. Jave: <https://orcid.org/0000-0003-3536-881X>

R. Zegarra: <https://orcid.org/0000-0002-7554-3515>

S. Pilco-Quesada: <https://orcid.org/0000-0002-9101-1754>

A. Ruiz: <https://orcid.org/0000-0002-0852-5878>

### RESUMEN

La cáscara de sandía (*Citrullus lanatus*) es un residuo agrícola abundante, disponible y muy poco utilizable. Los objetivos fueron aislar la nanocelulosa a partir de la corteza de sandía y obtener sus imágenes de morfología a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). Primero, se realizó un tratamiento alcalino con hidróxido de potasio al 5% (p/v); segundo, las fibras fueron blanqueadas con tampón de acetato glacial y clorito de sodio a 80 °C durante 4 horas; y finalmente se realizó la hidrólisis con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (50%, 60% y 70%, v/v) y tiempos de hidrólisis (20, 30 y 40 minutos), a 45 °C en agitación constante. Por último, las nanocelulosas obtenidas fueron observadas a través del SEM. El contenido de lignina, celulosa, hemicelulosa, ceniza y humedad de la harina de cáscara de sandía fueron 10,00 ± 0,48%; 46,00 ± 0,15%; 23,00 ± 0,85%; 15,00 ± 0,26% y 10,30 ± 0,70%, respectivamente. El máximo rendimiento obtenido de nanocelulosa fue 64,96%, a 60% de ácido sulfúrico y 30 minutos de hidrólisis. La morfología de las nanocelulosas se observó mejor a 200 µm que a 100 µm. Las fibras de nanocelulosa estuvieron más expuestas y mejor distribuidas a 200 µm.

**Palabras clave:** nanocelulosa; celulosa; imágenes SEM; morfología; cáscara de sandía.

### ABSTRACT

The watermelon peel (*Citrullus lanatus*) is an abundant agricultural residue, available and very little usable. The objectives were to isolate nanocellulose from watermelon peel and obtain its morphology's images through scanning electron microscopy (SEM). First, an alkaline treatment with KOH at 5% (w/v) was realized; second, fibers were bleached with acetate and sodium chlorite at 80 °C for 4 hours; and finally, hydrolysis was subjected with sulfuric acid at different concentrations (50%, 60% and 70%, v/v) and hydrolysis times (20, 30 and 40 minutes), at 45 °C with constant stirring. Finally, the nanocelluloses obtained were observed through the SEM. The content of lignin, cellulose, hemicellulose, ash and moisture of the watermelon peel flour were 10.00 ± 0.48%, 46.00 ± 0.15%, 23.00 ± 0.85%, 15.00 ± 0.26%, and 10.30 ± 0.70%, respectively. The maximum yield obtained from nanocellulose was 64.96%, at 60% sulfuric acid and 30 minutes of hydrolysis. Morphology of the nanocelluloses was better observed at 200 µm than at 100 µm. Nanocellulose fibers were more exposed and better distributed at 200 µm.

**Keywords:** nanocellulose; cellulose; SEM images; morphology; watermelon peel.

## 1. Introducción

La biomasa de sandía se clasifica en tres componentes principales: pulpa, semillas y corteza, que representa aproximadamente el 30% del peso total de la fruta. Se utiliza en la producción de jugos, néctares y cócteles de frutas (Olayinka & Etejere, 2018). La corteza de sandía posee una cantidad significativa de humedad, cenizas, grasas, proteínas y carbohidratos 10,61%; 13,09%; 2,44%; 11,17% y 56,00%, respectivamente (Olayinka & Etejere, 2018).

Actualmente la enorme cantidad del residuo de la corteza de esta fruta se dedica a la alimentación de animales o es eliminada a través de vertederos e incineración. De hecho, la gestión inadecuada del vertedero provoca la emisión de gases nocivos (metano y dióxido de carbono), el proceso de incineración implica la formación y liberación de contaminantes o desechos secundarios, como gases ácidos, dioxinas, furanos y partículas, estos causan problemas ambientales y serios riesgos a la salud (Sagar et al., 2018). El uso económico y fácilmente disponible del residuo de cáscara de sandía minimiza el impacto ambiental. Por esta razón, la investigación para la utilización de este residuo como fuente de nanocelulosa puede ser de considerables beneficios económicos y se ha vuelto cada vez más atractiva. Desde un punto de vista ambiental, la recuperación de valiosos productos de nanocelulosa a partir de residuos de cáscara de sandía es un área de investigación en constante crecimiento y se considera una de las soluciones más efectivas para el correcto manejo de los residuos en la industria de procesamiento de frutas (Kouadri & Satha, 2018).

Las nanocelulosas son estructuras de celulosa a escala nanométrica (1-100 nm), las de origen vegetal se ha convertido en una alternativa potencial a los nano rellenos nanométricos en comparación con las fibras comerciales (Saba & Jawaid, 2017) debido a su biodegradabilidad, excelentes propiedades mecánicas, dinámicas, eléctricas y térmicas, además son sostenibles y abundantes muestran una gran relación superficie/volumen. Estas son partículas altamente cristalinas con forma de aguja que miden entre 5 y 30 nm de diámetro, aunque sus características varían según el tipo de planta y el método de extracción. Existen estudios sobre producción de nanocelulosa de materiales orgánicos; como los desechos de alimentos: cáscara de tomate (Jiang & Hsieh, 2015), orujo de uva (Coelho et al., 2018), cáscara de piña (Dai et al., 2018), bagazo de caña de azúcar (Kumar et

al., 2014), cáscara de plátano (Tibolla et al., 2014) y cáscara de cítricos (Naz et al., 2016). Para aislar nanocelulosa se realiza en tres etapas, en primer lugar se realiza el acondicionamiento de la materia prima consiste en el lavado, secado y molienda de la materia a usar; en segundo paso se realiza el pre tratamiento y purificación, que implica tratamiento alcalino con hidróxido de potasio y el blanqueo con clorito de sodio para eliminar hemicelulosa y lignina de las paredes celulares y obtener celulosa de alta pureza, finalmente se extrae la nanocelulosa utilizando la técnica de hidrólisis ácida, para la estabilidad de las suspensiones obtenidas donde las regiones amorfas se hidrolizan, y las regiones cristalinas muestran una resistencia más fuerte al ataque ácido; después se centrifuga y se coloca a ultrasonidos para obtener a una escala nanométrica (Bano & Negi, 2017).

La nanocelulosa representa un nuevo conjunto de nanomateriales, que presenta una amplia gama de aplicaciones tecnológicas en los más variados contextos científicos (Abitbol et al., 2016). Se ha destacado como uno de los materiales más utilizados en la aplicación de envases biodegradables, han realizado varios estudios, que indican la efectividad del uso de este material como agente de refuerzo mecánico en películas biodegradables. Además, se ha demostrado que la nanocelulosa es eficiente al proporcionar una mayor propiedad de barrera de vapor, un aspecto importante para la calidad de los alimentos (Azeredo et al., 2017). Estudios más recientes investigan el uso de nanocelulosa en envases funcionalizados, también conocidos como bioactivos. Este aspecto investiga las interacciones proporcionadas, por ejemplo, por el recubrimiento de nanocelulosa en la superficie del material de empaque, y las interacciones que se intensifican o mitigan con los alimentos, de acuerdo con el interés del empaque (Lavoine & Bergström, 2017). Por las diversas aplicaciones que tiene la nanocelulosa, el objetivo de este artículo es aislar la nanocelulosa a partir de la cáscara de sandía (*Citrullus lanatus*), y caracterizarlo morfológicamente a través de la técnica microscopía electrónica de barrido (SEM).

## 2. Material y métodos

### 2.1 Materiales

Se utilizó cascara de sandía de la variedad Charleston Gray y fue obtenida del mercado modelo de frutas, en la ciudad de Lima. En la etapa de pretratamiento, los reactivos utilizados

fueron: hidróxido de potasio (KOH) al 5%, en el blanqueamiento se utilizó clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ , 1,7%) y ácido acético glacial; para la hidrólisis se trabajó con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### 2.2 Obtención de harina de la cáscara de sandía

Se seleccionaron cáscaras de sandía con la mejor apariencia. Después de ser lavadas en agua corriente para la remoción de los residuos del suelo, fueron higienizadas con hipoclorito de sodio (250 ppm) por 10 min. Luego fueron dispuestas en bandejas de aluminio y sometidas a secado en un horno (Alfa-G030-250) de convección forzada a 50 °C durante 72 h. Después del secado, las cortezas fueron molidas (Retsch - DR100). La harina obtenida fue tamizada manualmente en un tamiz de 120 mesh para obtener micropartículas.

### 2.3 Aislamiento de celulosa a partir de cáscara de sandía

El pretratamiento fue realizado según [Martins et al. \(2015\)](#). En primer lugar, se realizó un tratamiento alcalino utilizando una relación 1:18 (p/v: harina/solución de KOH 5%). La suspensión se mantuvo bajo agitación, a través de un agitador mecánico durante 14 h, para solubilizar la pectina y la hemicelulosa. A continuación, la suspensión se separó por centrifugación (Labatec- H2050R) a 10000 rpm/15 °C/15 min, el material insoluble obtenido fue sometido a lavados sucesivos con agua destilada, hasta que el color del sobrenadante no cambie más. Después las fibras se blanquearon con una solución compuesta de partes iguales (v:v) de tampón de acetato (27 g de NaOH y 75 ml de ácido acético glacial, diluido en 1 L de agua destilada) y clorito de sodio acuoso ( $\text{NaCl}_2$  en 1,7% p/p agua), a temperatura de 80 °C durante 4 horas. Las fibras blanqueadas se filtraron, se lavaron con agua corriente hasta que el pH de la solución fue de aproximadamente 7 y luego se secaron a 50 °C durante 12 horas en un horno de circulación (Memmert-UNB200).

### 2.4 Extracción de nanocelulosa de cáscara de sandía

En la etapa de hidrólisis ácida primero se seleccionaron los experimentos T1, T2, T3, T4 y T5, luego se procedió a la extracción de nanocelulosa. Se realizó un diseño factorial completo  $2^2$  con puntos centrales, que requiere cinco experimentos con el objetivo de determinar las mejores condiciones para obtener nanocelulosa usando las siguientes variables; concentración (%) de ácido sulfúrico y tiempo (min) de reacción de hidrólisis.

Se presentó un nivel superior, un nivel inferior y un nivel medio o punto central, como (+), (-) y (0) respectivamente, para cada factor, como se muestra en la [Tabla 1](#) y tratamientos [Tabla 2](#).

**Tabla 1**

Descripción de las variables de estudio

Variable	Nivel bajo (-)	Punto central (0)	Nivel alto (+)
Concentración de ácido sulfúrico (%)	50	60	70
Tiempo (min)	20	30	40

**Tabla 2**

Selección de tratamientos

Tratamientos	Concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (%)	Tiempo (min)
T1	50	20
T2	70	20
T3	50	40
T4	70	40
T5	60	30

Se siguió el procedimiento detallado por [Madureira et al. \(2018\)](#). Después de la purificación, la celulosa se trituró y se pasó a través de una malla de 14 mesh, luego se usó para extraer nanocelulosa por hidrólisis ácida.

La hidrólisis a la celulosa pura se realizó variando concentración (%) de ácido sulfúrico y tiempo de hidrólisis (min); (T1, 50:20; T2, 70:20; T3, 50:40; T4, 70:40 y T5, 60:30), Para cada gramo de celulosa de cáscara de sandía en base húmeda, se empleó 12 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (% p/v), las mezclas de cada tratamiento se hidrolizo a 45 °C con agitación vigorosa y constante utilizando un termoagitador magnético (H.W.kessel- SP18420-20).

Para reducir la hidrólisis de cada tratamiento, las suspensiones se diluyeron inmediatamente 10 veces con agua fría ( $\pm 5$  °C). Posteriormente, las suspensiones se centrifugaron durante 10 minutos a 7500 rpm para eliminar el sobrenadante. El precipitado se dializó luego con agua corriente a pH neutro, aproximadamente 4 días para separar el residuo ácido, los grupos sulfato sin reaccionar, las sales y los azúcares solubles. Luego se dispersaron las suspensiones usando un ultrasonicador de tipo Ultraturax durante 10 minutos a 20 mil rpm, después se secaron en un horno a 105 °C para tener nanocelulosa seca de cáscara de sandía, y posteriormente se procedió a moler manualmente; finalmente se almacenaron a 4 °C hasta su análisis por el SEM.

## 2.5 Análisis

A continuación, se detallan los procedimientos para determinar la composición química (humedad, ceniza, celulosa, lignina y hemicelulosa) de la harina de cáscara de sandía. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado para cada muestra.

### 2.5.1 Análisis de harina de cáscara de sandía

Se cuantificó el contenido de humedad y ceniza con el método AOAC (23.003:2003); celulosa, hemicelulosa y lignina con la metodología estándar TAPPI. La determinación de lignina se realizó de acuerdo a la norma estándar TAPPI 222 om-83. Para este análisis, se pesó 1 g de muestra (peso seco) y se colocó en bolsas hechas de papel de filtro. Las muestras se transfirieron a un vaso precipitado y se añadieron 15 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% (v/v) a una temperatura de 18-20 °C, durante 2 horas, homogeneizando periódicamente. Después de esta etapa, la muestra se transfirió a un Erlenmeyer de 1 L, que contenía 560 ml de agua desionizada y se mantuvo en ebullición durante 4 horas, manteniendo el volumen constante. Después de dejar la lignina completamente sedimentada, se filtró a través de un crisol de vidrio con la ayuda de una bomba de vacío, luego el crisol se secó en un horno y se pesó. El cálculo se realizó de acuerdo con la ecuación (1).

$$\text{Residuo (\%)} = ((\text{masa residuo})/1) \times 100 \quad (1)$$

El contenido de celulosa se realizó utilizando el método clásico TAPPI 203 om-99. Para este análisis, se pesaron 1,0 g de holocelulosa seca, se agregaron 15 ml de solución de NaOH diluida al 17,5% (p/v), después de 2 minutos el material se trituró y se agregó 40 ml de agua destilada. Este material se transfirió a un embudo y se filtró usando una bomba de vacío, después de lo cual el precipitado que quedó en el embudo se secó en un horno y se pesó. Para calcular el contenido de celulosa se usó la ecuación (2):

$$\text{Residuo (\%)} = ((\text{masa de residuo})/(\text{masa de holocelulosa})) \times 100 \quad (2)$$

El contenido de hemicelulosa se realizó de acuerdo con la ecuación (3).

$$\text{Hemicelulosa (\%)} = (\text{masa holocelulosa} - \text{masa celulosa}) \times 100 \quad (3)$$

### 2.5.2 Análisis a la nanocelulosa de cáscara de sandía

Después de hidrólisis ácida se calculó el rendimiento a todos los experimentos seleccionados (Ecuación 4).

$$(\%) = (Mf/Mi) \times 100 \quad (4)$$

Donde Mf: masa total de sólidos secos después de hidrólisis (base seca) (g); Mi: masa total de sólidos seco inicial (base seca) (g).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocelulosas de cáscara de sandía se ejecutó a través de Hitachi - SU 8230S. La nanocelulosa fue colocada sobre la superficie superior de la cinta de carbón, la cual se encuentra adherida en la superficie inferior del portamuestras de aluminio. Se levantó el protector de la cinta de carbón, y se colocó la muestra sobre la cinta de carbón. El portamuestras es colocado sobre otra base de aluminio y se coloca en el microscopio electrónico, se introdujo aire a la precámara, luego se abrió la precámara y se introdujo la muestra. Después se cerró la precámara y se encendió la bomba mecánica para el vacío en esa etapa.

Posteriormente se abrió la cámara y se introdujo la muestra mediante el sistema mecánico del microscopio, finalmente se encendió el cañón de electrones y se procedió a visualizar la muestra utilizando mezcla de señales de dos detectores (LM), detector superior e inferior (UL) al mismo tiempo. Se visualizaron las 5 muestras a un voltaje de iluminación bajo de 1,0 kv, debido a que las muestras no eran conductoras. La visualización de las microfotografías de las muestras, a escala de 100 μm, se trabajó en el rango de espesor: 8,1 - 8,5 mm, a una magnitud de x500. Para la escala de 200 μm, se trabajó en el rango de espesor: 8,1 - 8,6 mm y a una magnitud de x200.

## 2.6 Análisis estadístico

A las medias de los tratamientos seleccionados, se les realizó un análisis de varianza; si no hubiese diferencias significativas se hará una comparación de medias mediante la prueba de Tukey con un nivel de significancia del 0,5%, utilizando el software de Minitab.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina

Los desechos de cáscara de sandía, siendo un residuo agrícola, se componen principalmente de lignocelulosa como componente básico según el género de la planta. La composición principal se enumera en la Tabla 3, la cáscara de sandía es una fibra fuerte, donde la celulosa y las cenizas representan más de la mitad de la composición. El enlace de hidrógeno entre grupos hidroxilo de componentes de glucosa de cada cadena de

celulosa proporciona una estructura intermolecular fuerte entre fibras, lo que confiere una estructura fuerte (red lignocelulósica compacta) dentro de la cáscara de sandía.

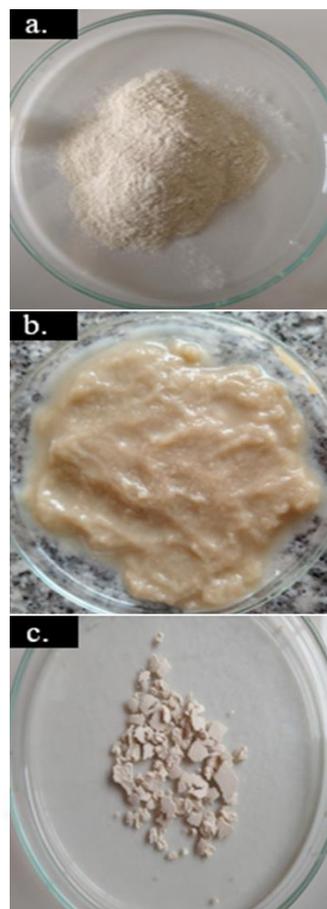
La cáscara de sandía contiene 10% de lignina, 46% de celulosa y 23% de hemicelulosa, estos valores dependen de varios factores, como la ubicación geográfica, las condiciones de crecimiento, la madurez de la materia prima de biomasa, entre otros. Estos valores se encuentran dentro de los rangos reportados por [Fakayode et al. \(2020\)](#) y [Ibrahim et al. \(2016\)](#), y también están dentro del rango de valores establecidos para la biomasa lignocelulósica de cáscara de sandía: 10% - 25% de lignina, 20% - 35% de hemicelulosa y 35% - 50% de celulosa ([Isikgor & Becer, 2015](#)). [Madureira et al. \(2018\)](#) caracterizaron la cáscara de piña con respecto a lignina, celulosa y hemicelulosa obteniendo 29%, 17% y 16% respectivamente; de igual manera [Widiarto et al. \(2019\)](#) analizaron la composición química de cáscara de yuca, los resultados fueron 40,5% de celulosa, 11,7% lignina y 21,4% de hemicelulosa.

### 3.2 Apariencia y rendimiento de la nanocelulosa

Se observa los diferentes estados de celulosa antes y después de hidrólisis; en la ([Figura 1a](#)) se muestra la celulosa en estado sólido de la cáscara de sandía, que tiene una apariencia blanquecina, debido que pasó por un tratamiento con hidróxido de potasio y se ha realizado un blanqueamiento con clorito de sodio para obtener celulosa pura, libre de lignina, hemicelulosa. Asimismo, se observa la nanocelulosa húmeda de textura gelatinosa, tiene una apariencia opaca, después de ser centrifugada para eliminar el líquido sobrenadante, del residuo insoluble (nanocelulosa) ([Figura 1b](#)) y finalmente se muestra la nanocelulosa seca ([Figura 1c](#)), que presenta un color crema, el secado se realizó en horno de convección forzada.

La celulosa purificada se sometió a hidrólisis ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a diferentes concentraciones y a diferentes variaciones de tiempo, para romper los enlaces intermoleculares y aislar nanocelulosa. La hidrólisis ácida rompe las partes desordenadas y

amorfos de la celulosa, liberando nanocelulosa bien definidos ([Carvalho & Virgens, 2018](#)).



**Figura 1.** Apariencia de la nanocelulosa (a) celulosa (b) celulosa hidrolizada con ácido, es decir, nanocelulosa; (c) nanocelulosa seca.

[Carvalho & Virgens \(2018\)](#) mencionan que la celulosa con tratamiento alcalino NaOH es capaz de eliminar parcialmente la lignina, un componente amorfo de la matriz lignocelulósica, lo que la convierte en la muestra más cristalina. [Arantes et al. \(2018\)](#) aislaron nanocelulosa variando la concentración de ácido, temperatura y tiempo; mencionan que este proceso se basa en la cinética de hidrólisis más rápida en regiones amorfas, en comparación con regiones cristalinas. El rendimiento del proceso de hidrólisis ácida varió en el rango de 58,35% a 64,76% ([Tabla 4](#)). Los tratamientos 2 y 4 son los que obtuvieron menores porcentajes de rendimiento.

**Tabla 3**

Composición química de la harina de la cáscara de sandía

Biomasa lignocelulosa	Composición química de la materia prima (%)				
	Lignina	Celulosa	Hemilcelulosa	Ceniza	Humedad
Harina cáscara de sandía	10 ± 0,48	46 ± 0,15	23 ± 0,85	15 ± 0,26	10,30 ± 0,7

El porcentaje de rendimiento de nanocelulosa extraída de cáscara de sandía se midió usando la ecuación 5, el cual varió de 58,35 a 64,76%, por la concentración de ácido utilizado. Estos valores son más altos que el trabajo de investigación realizado por Kian et al. (2018), quienes obtuvieron 20,64% de rendimiento a 50% en peso de concentración de ácido sulfúrico y 45 minutos como tiempo de reacción de hidrólisis. El rendimiento de la nanocelulosa con (60% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v), utilizando una relación 1:12 de celulosa y ácido (p/v) y un tiempo de hidrólisis de 30 minutos a 45 °C) de las cáscaras de sandía resultó ser 64,76%.

**Tabla 4**

Rendimiento de nanocelulosa de cascara de sandía

Tratamientos	Rendimiento (%)
T5	64,76 ± 0,17 <sup>a</sup>
T1	64,14 ± 0,14 <sup>a</sup>
T3	63,31 ± 0,26 <sup>b</sup>
T4	59,22 ± 0,19 <sup>c</sup>
T2	58,35 ± 0,32 <sup>d</sup>

<sup>a, b, c, d</sup>: Superíndices diferentes indican diferencias significativas.

Los rendimientos de las nanocelulosas a través de hidrólisis ácida de celulosas derivadas de cáscaras de pepino, tomate, orujo de uva y cáscaras de maracuyá se informaron como 65,55%, 15,7%, 20,96% y 58,1%, respectivamente (Prasanna & Mitra, 2020; Jiang & Hsieh, 2015; Coelho et al., 2018; Wijaya et al., 2017). Dado que el rendimiento de la nanocelulosa depende en gran medida de la concentración de ácido, la proporción de celulosa a ácido y el tiempo de hidrólisis del proceso (Coelho et al., 2018), en este trabajo el mayor rendimiento de la nanocelulosa indicó que se usó la concentración de ácido (%) adecuada para la extracción de nanocelulosa de la cascara de sandía.

Martins et al. (2015) aislaron nanocristales de celulosa a partir de hojas de Mombasa (planta) la hidrólisis se realizó a 40 °C durante 10 min, 20 min, 30 min y 40 min bajo agitación vigorosa y constante; los rendimientos de los tratamientos fueron 72,44%, 67,04%, 51,86% y 35,15%, respectivamente; así el aumento del tiempo de reacción produjo una disminución en los valores de rendimiento.

Widiarto et al. (2017) aislaron celulosa de la cáscara de yuca con ácido sulfúrico a 50 °C

durante 2 horas, el rendimiento fue de 10,32% de la cáscara de yuca en base seca.

El análisis de varianza indica que para la variable concentración (%) de ácido existen diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

El modelo matemático del rendimiento de la nanocelulosa:

$$\text{Rendimiento (\%)} = 85,79 - 0,395 \text{ Concentración de ácido (\%)} - 0,289 \text{ Tiempo (min)} + 0,00474 \text{ Concentración de ácido (\%)*Tiempo (min)}.$$

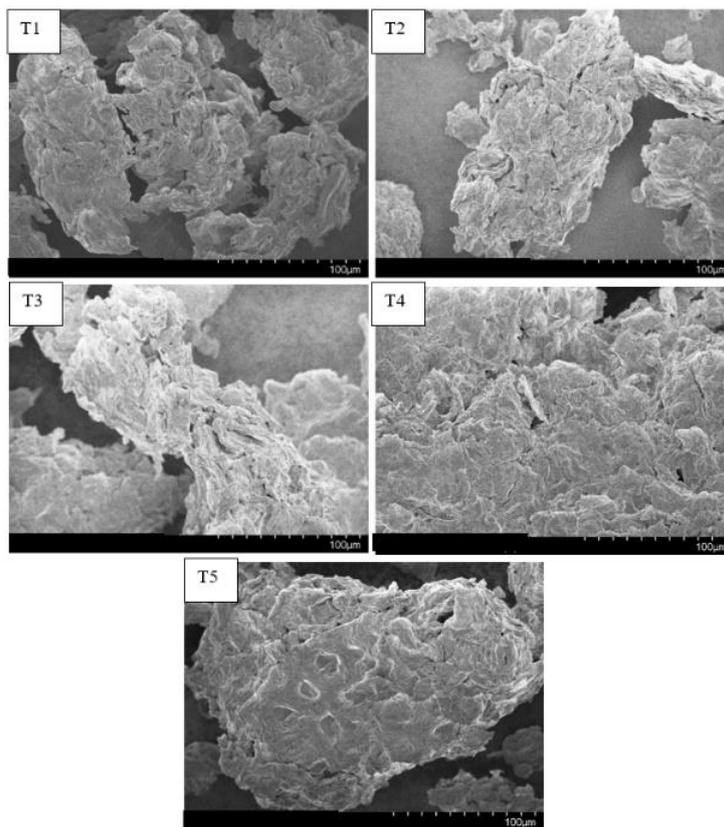
### 3.3 Microscopía electrónica de barrido de nanocelulosa

Un análisis visual de los cambios morfológicos en la nanocelulosa de la corteza de sandía se observa en la (Figura 2), a 100 µm estructuras rugosas y compactas. En la (Figura 3), a 200µm se observa mejor la morfología de la nanocelulosa, se logran ver más dispersas, desglosadas, porque las fibras nanocelulósicas están más expuestas a diferencia de 100 µm.

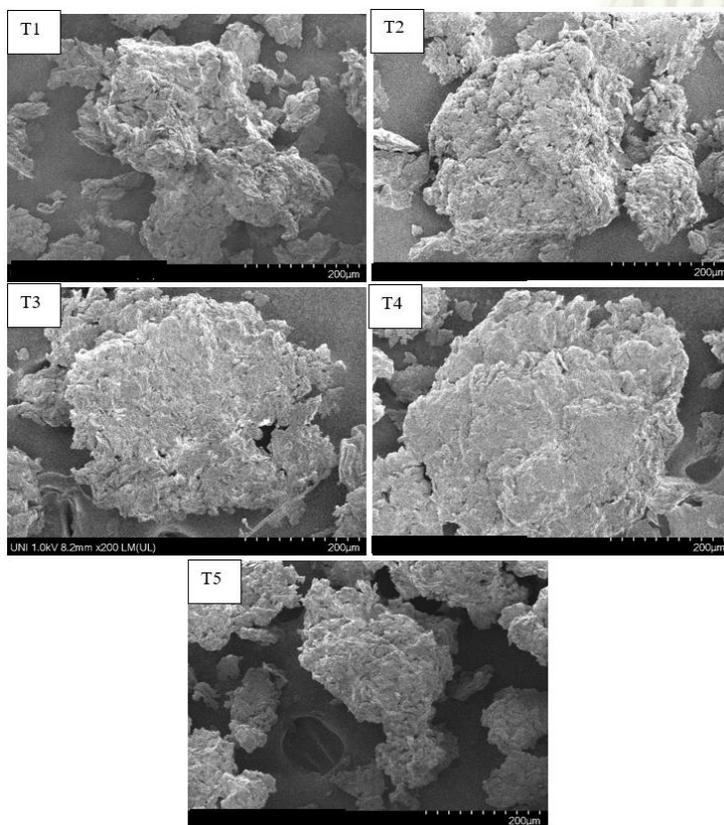
En la Figura 2 se observa imágenes de cada tratamiento de nanocelulosa, se muestran estructuras bien organizadas, rugosas y compactas en forma de bloque. La nanocelulosa del T4 es la más compacta, seguido del T5, T2, T3 y por último el T1. Estos tratamientos a pesar de una morfología general similar, las longitudes y anchuras de los bloques fueron diferentes para los cinco tratamientos. El diámetro del T3 es el más pequeño, seguido del T2, T1, T5 y T4.

Además, en el T1 (50%:20 min) se observa que la nanocelulosa se ha hidrolizado de manera homogénea, los tratamientos T2, T3, T4 y T5 presentaron un rompimiento de enlaces totalmente heterogéneo. El T3 es el que mejor se ha desdoblado, pues se muestran las fibras expuestas. En el tratamiento T5 las fibras no están desglosadas y presenta poros. Se estableció así la diferencia microscópica macroestructural en la construcción natural de los tratamientos.

En la Figura 3 los tratamientos a pesar de una morfología general similar en rugosidad. Las longitudes y anchuras de los bloques fueron diferentes para los cinco tratamientos. El diámetro de la nanocelulosa del T5 es más pequeño que el resto, seguido del T1, T2, T3 y T4. En el T5 se observó que las fibras son más homogéneas, esto significa que hubo una mayor hidrólisis, debido que dicho experimento es el punto central dando el mejor rendimiento de nanocelulosa. Respecto al desglose de la nanocelulosa el T1 presentó mayor desglose, seguido del T2, T3 y por último el T4.



**Figura 2.** Imágenes SEM de nanocelulosa de cáscara de sandía (x 100 μm): T1 (50:20), T2 (70:20), T3 (50:40), T4 (70:40) y T5 (60:30).



**Figura 3.** Imágenes SEM de nanocelulosa de cáscara sandía (x 200 μm): T1 (50:20), T2 (70:20), T3 (50:40), T4 (70:40) y T5 (60:30).

En las Figuras 2 y 3 se observan la morfología de las cáscaras de sandía. En estas figuras se muestran claramente la desfibrilación de fibras celulósicas que ocurrieron durante la hidrólisis con ácido sulfúrico (después de la molienda mecánica). La rugosidad de la superficie que se muestran en las figuras, indica la eliminación de los compuestos de lignina y hemicelulosa durante la hidrólisis ácida (Ramesh & Radhakrishnan, 2019). Imágenes similares reportan Chandra et al. (2016). Además, el rectificad mecánico aumenta el área de la superficie y facilita el acceso libre del álcali y ácido a la parte interior de la fibra o celulosa. Esto contribuye a la desfibrilación efectiva que se demuestra claramente en los tratamientos.

Hong et al. (2020) observaron a 100 micras, a 2 mm y x25 de amplitud, de cómo la estructura de la fibra de la luffa se degradó parcialmente durante el tratamiento ácido. También observaron en la luffa partículas fibrosas cortas con una longitud típica de unos pocos milímetros, y cuando ampliaron más (x500), vieron que la superficie de la luffa tratada era más rugosa, y pudieron observar fibras separadas. Presumiblemente, estos cambios se atribuyen a la eliminación de hemicelulosa y lignina durante el tratamiento.

Reis et al. (2020) caracterizaron la morfología de la fibra de pergamino del café a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se verificó que las fibrillas de celulosa se expusieron más, con diámetros que alcanzaron tamaños micro y nanométricos; a 100  $\mu\text{m}$  observaron el aspecto entero de una fibra de pergamino, típico de cualquier fibra lignocelulósica, después del tratamiento con álcali y vapor; además de esto, también observaron nanocelulosas microfibriladas y nanofibrillas.

Cerqueira et al. (2017) extrajeron nanocelulosas de fibra de coco, las micrografías de la celulosa blanqueada a 100  $\mu\text{m}$  x 100 de amplitud, revelaron la presencia de fibrillas de celulosa, evidencia de robustez desagregada, que se debió a la conversión de elementos celulósicos en fibrillas mediante la eliminación de la poliosis y la lignina durante el proceso de blanqueamiento. Las imágenes SEM muestran que el tratamiento químico eliminó parcialmente las impurezas como la hemicelulosa y la lignina, que estos últimos son los componentes "compactadores" de las fibras, además la eliminación eficiente de la lignina mediante el blanqueamiento de las fibras es extremadamente importante para obtener nanocristales por hidrólisis.

Deepa et al. (2015) mencionaron que durante la hidrólisis se produce una reducción considerable del tamaño de partícula, junto con una pérdida de carácter fibroso, lo que indica el grabado de la superficie y la naturaleza erosiva del proceso de hidrólisis. Para el almacenamiento, el transporte y la generación de varias estructuras, el secado de las nanocelulosas es importante. La agregación de nanocelulosas que se observan en las Figuras 2 y 3, es un fenómeno común, tal como lo reportaron muchos autores (Naduparambath et al., 2012; Deepa et al., 2015).

#### 4. Conclusiones

El contenido de lignina, celulosa, hemicelulosa, ceniza y humedad de la corteza de sandía fueron  $10 \pm 0,48\%$ ;  $46,00 \pm 0,15\%$ ;  $23,00 \pm 0,85\%$ ;  $15,00 \pm 0,26\%$  y  $10,30 \pm 0,70\%$ , respectivamente. Del análisis estadístico, se muestra que el factor concentración de ácido sulfúrico (%) presentó diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). Los tratamientos que tienen el mayor promedio de rendimiento de nanocelulosa son T5 y T1 (equivalentes en promedio). Por lo tanto, los mejores parámetros para extraer nanocelulosa de la cáscara de sandía son a 60% de concentración de ácido sulfúrico, con un tiempo de 30 minutos. Las fibras nanocelulósicas se observaron mejor a escala de 200  $\mu\text{m}$  que a 100  $\mu\text{m}$ . A 200  $\mu\text{m}$  las fibras se encontraron más expuestas, dispersas y desglosadas. A 100  $\mu\text{m}$  las fibras se encontraron más rugosas, compactas y aglomeradas. En el análisis de la morfología de la nanocelulosa, a escala de 100  $\mu\text{m}$ : el T1 produjo una hidrólisis más homogénea. El T3 originó estructuras más pequeñas. La estructura de la nanocelulosa del T4 es más compacta. A escala de 200  $\mu\text{m}$ , el T5 es el que presentó un desglosamiento homogéneo en comparación a los demás.

#### Referencias bibliográficas

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Lapidot, S., & Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current opinion in biotechnology*, 39, 76-88.
- Arantes, T. M., Coimbra, L. M., Cristovan, F. H., Arantes, T. M., Rosa, G. M., & Lião, L. M. (2018). Synthesis and Optimization of Colloidal Hydroxyapatite Nanoparticles by Hydrothermal Processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(9), 1894-1903.
- Azeredo, H., Rosaa, M. F., y Mattosoba, L. (2017). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 664-671.
- Bano, S., & Negi, Y. S. (2017). Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells. 157, 1041-1049.
- Cerqueira, J. C., Penha, J. D. S., Oliveira, R. S., Guarieiro, L. L. N., Melo, P. D. S., Viana, J. D., & Machado, B. A. S. (2017). Production of biodegradable starch nanocomposites using cellulose nanocrystals extracted from coconut fibers. *Polímeros*, 27(4), 320-329.

- Chandra, J., George, N., & Narayanankutty, S. K. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydrate polymers*, 142, 158-166.
- Coelho, C. C., Michelin, M., Cerqueira, M. A., Goncalves, C., Tonon, R. V., Pastrana, L. M., Teixeira, J. A. (2018). Cellulose nanocrystals from grape pomace: production, properties and cytotoxicity assessment. *Carbohydrate polymers*, 192, 327-336.
- Dai, H., Ou, S., Huang, Y., & Huang, H. (2018). Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application. *Cellulose*, 25(3), 1743-1756.
- Deepa, B., Abraham, E., Cordeiro, N., Mozetic, M., Mathew, A. P., Oksman, K., & Pothan, L. A. (2015). Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose*, 22(2), 1075-1090.
- Fakayode, O. A., Ahmed Aboagrib, E. A., Yan, D., Li, M., Wahia, H., Taiye Mustapha, A., & Ma, H. (2020). Novel two-pot approach ultrasonication and deep eutectic solvent pretreatments for watermelon rind delignification: Parametric screening and optimization via response surface methodology. *Energy*, 203, 1-37.
- Hong, S., Song, Y., Yuan, Y., Lian, H., & Liimatainen, H. (2020). Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation. *Industrial Crops and Products*, 143, 111913.
- Ibrahim, A., Yusof, L., Beddu, N. S., Galasin, N., Lee, P. Y., Lee, R. N., & Zahrim, A. Y. (2016). Adsorption study of Ammonia Nitrogen by watermelon rind. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 36, 012020.
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497-4559.
- Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2015). Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydr Polym.*, 122, 60-68.
- Kian, L. K., Jawaid, M., Ariffin, H., & Karim, Z. (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 54-63.
- Khawas, P., & Dekka, C. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment. *Carbohydrate Polymers*, 137, 608-616.
- Kouadri, I., & Satha, H. (2018). Extraction and characterization of cellulose and cellulose nanofibers from Citrullus colocynthis seeds. *Industrial Crops & Products*, 124, 787-796.
- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1-8.
- Lavoine, N., & Bergström, L. (2017). Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16105-16117.
- Madureira, A. R., Atatoprak, T., Çabuk, D., Sousa, F., Pullar, R. C., & Pintado, M. E. (2018). Extraction and characterisation of cellulose nanocrystals from pineapple peel. *International Journal of Food Studies*, 7(1), 24-33.
- Martins, D. F., de Souza, A. B., Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., & Pasquini, D. (2015). The influence of the cellulose hydrolysis process on the structure of cellulose nanocrystals extracted from capim mombaça (*Panicum maximum*). *Industrial Crops and Products*, 65, 496-505.
- Naduparambath, S., Jiniitha, T. V., Shaniba, V., Sreejith, M. P., Balan, A. K., & Purushothaman, E. (2018). Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydrate polymers*, 180, 13-20.
- Naz, S., Ahmad, N., Akhtar, J., Ahmad, N. M., Ali, A., & Zia, M. (2016). Management of Citrus Waste by Switching in the Production of Nanocellulose. *IET nanobiotechnology*, 10(6), 395-399.
- Olayinka, B. U., & Etejere, E. O. (2018). Proximate and Chemical Compositions of Watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb.) Matsum and Nakai cv Red and Cucumber (*Cucumis sativus* L. cv Pipino). *International Food Research Journal*, 25(3), 1060-1066.
- Prasanna, N., & Mitra, J. (2020). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels. *Carbohydrate Polymers*, 247, 116706.
- Ramesh, S., & Radhakrishnan, P. (2019). Cellulose nanoparticles from agro-industrial waste for the development of active packaging. *Applied Surface Science*, 484, 1274-1281.
- Reis, R. S., Tienne, L. G., de HS Souza, D., Maria de Fátima, V. M., & Monteiro, S. N. (2020). Characterization of coffee parchment and innovative steam explosion treatment to obtain microfibrillated cellulose as potential composite reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 9412-9421.
- Saba, N., & Jawaid, M. (2017). Recent advances in nanocellulose-based polymer nanocomposites. In *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. Woodhead Publishing, 89-112.
- Sagar, N. A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E. M., & Lobo, M. G. (2018). Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 17, 512-531.
- Tibolla, H., Pelissari, F. M., & Menegalli, F. C. (2014). Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1311-1318.
- Widiarto, S., Yuwono, S. D., Rochliadi, A., & Arcana, I. M. (2017). Preparation and characterization of cellulose and nanocellulose from agro-industrial waste-cassava peel. In *IOP Conference Series Material Science and Engineering*, 176.
- Wijaya, C. J., Saputra, S. N., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Lin, C. X., Kurniawan, A., Ismadji, S. (2017). Cellulose nanocrystals from passion fruit peels waste as antibiotic drug carrier. *Carbohydrate Polymers*, 175, 370-37.

