Obtención de celulosa (ASAM) y nanocelulosa (H_2SO_4) a partir de hojas de piña

E. A. Ramírez Domínguez[1], G. I. Bolio López[1], R. Ramírez Casillas[2], L. Veleva[3], C. Valerio Cárdenas[1]*
[1]UPCH, Departamento de Ciencias Básicas e Ingenierías, Carr. Cárdenas-Huimanguillo Km.2.0, Cárdenas, Tabasco, México.
[2]Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, Km. 15.5 Carr. Guad.-Nog., 45220, Zapopan, Jalisco, México.
[3]CINVESTAV-Mérida, Departamento de Física Aplicada, Carr. Ant. a Progreso Km.6, Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, México.
*[1]*gloria.bolio@upch.mx*
***Área de participación**: Ingeniería Química*

Resumen

En la actualidad la producción de celulosa y por ende la nanocelulosa proviene de madera lo cual genera que la tala de árboles vaya en incremento, por lo que surge la necesidad de crear alternativas para obtener estos productos a partir de residuos agroindustriales generados durante la cosecha como las hojas de piña. La celulosa se obtuvo por un método no convencional (método ASAM) que consistió en la aplicación de un pretratamiento mecánico (desmedulado), prehidrólisis ácida H_2SO_4 al 0.5%, seguido de la solución ASAM (sosa:antraquinona:metanol 0.1%:20%:20%) y finalmente blanqueamiento. La obtención de la nanocelulosa se realizó mediante hidrólisis ácida (H_2SO_4 al 64%). La celulosa fue caracterizada por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de Rayos-X (XRD). La nanocelulosa fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía de fuerza atómica (AFM), los resultados comprueban que es posible obtener celulosa y nanocelulosa con potencial de uso en biomateriales.

***Palabras clave**: Celulosa, Nanocelulosa, ASAM, Piña*

Abstract

At present the production of cellulose and therefore the nanocellulose comes from wood which generates that the felling of trees is increasing, so the need arises to create alternatives to obtain these products from agroindustrial waste generated during the harvest as the pineapple leaves. The cellulose was obtained by an unconventional method (ASAM method) that consisted in the application of a mechanical pre-treatment (demeaning), acid prehydrolysis H_2SO_4 at 0.5%, followed by the ASAM solution (soda: anthraquinone: methanol 0.1%: 20%: 20%) and finally bleaching. The nanocellulose was obtained by acid hydrolysis (64% H_2SO_4). The cellulose was characterized by the techniques of scanning electron microscopy (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD). The nanocellulose was characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and atomic force microscopy (AFM), the results prove that it is possible to obtain cellulose and nanocellulose with biomaterial potential.
***Key words**: Cellulose, Nanocellulose, ASAM, Pineapple*

Introducción

La piña (*Ananas comosus* L. Merril), es cultivada con el fin de satisfacer necesidades alimentarias de la población y constituye además un importante renglón para las economías locales; en México actualmente 41 municipios producen piña, 52% del volumen nacional se encuentra en tres municipios de Veracruz, en Tabasco el municipio de Huimanguillo contribuye con una producción de 53,910 toneladas (superficie plantada de 1,600 hectáreas) y un 6.2% de la producción nacional; en nuestro país el 75% se destina al consumo del mercado, entre 25% a la industria para la elaboración de almíbares, jugos y néctares [Atlas agroalimentario, 2017].
Los residuos generados en la cosecha de la piña son hojas, coronas, cáscara, mismos que sólo son utilizados para composta, en el mejor de los casos y en poca proporción. Por esta razón actualmente se buscan formas alternativas de uso para los residuos agrícolas como la obtención de celulosa para la elaboración de recipientes

rec. 31/ago/2018, acc. 14/sep/2018

biodegradables o papel artesanal, buscando generar beneficios socio-económicos, ya que son materias primas de bajo costo y de fácil adquisición. La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de los árboles y las plantas. Es una fibra vegetal similar a un cabello humano, cuya longitud y espesor varía según el tipo de árbol o planta, tales como algodón, lino, sisal y hojas de piña, entre otros. También es conocida como un polímero natural, generado por el proceso de fotosíntesis [Cruz, 2016]. Por lo que el enfoque de este estudio es el aprovechamiento de los residuos de piña (hojas) susceptibles para ser utilizados en la elaboración de nanocelulosa, nanopapel, nanofiltros, implantes médicos, y en aplicaciones en las que se requiere alta transparencia, baja expansión térmica y alta resistencia [Cruz, 2016].

Metodología

Ubicación de recolección de la materia prima

Las hojas de piña (*Ananas comosus* L. Merril), Variedad piña Cabezona, se recolectaron en las inmediaciones del ejido Tierra Colorada 4ta. Sección y el ejido Salvador Castillo localizadas 17° N, 93° W ubicado en el municipio de Huimanguillo, Tabasco.

Desmedulado de la materia prima

Las hojas de piña se dejaron reposar en agua por un periodo de 12 horas con la finalidad de hidratarlas y así facilitar el trabajo mecánico con ayuda del refinador de discos. En función del peso seco, se calculó la cantidad de agua a partir de la Ec. 1. Utilizando 2.5g de material en 100 mL de solución (consistencia de 2.5%).

$$Cantidad\ de\ agua\ (L) = \frac{(cantidad\ de\ muestra\ en\ peso\ seco\ (g)\ X\ 100)}{consistencia\ (\%)} \quad (1)$$

Pretratamiento de hidrólisis ácida 0.5%

Se aplicó un proceso de pre-hidrólisis ácida antes de los procesos de pulpeo. Este tratamiento se hizo con el objeto de remover algunos componentes no celulósicos, previo al tratamiento de pulpeo, para obtener una celulosa de alta calidad. Se usó un equipo cocedor-desfibrador, aplicando 0.5 % de H_2SO_4 y posteriormente aplicando agua en proporción de 5:1 (agua: material), temperatura de 160 °C, por 60 min [Rivera, 2013].

Pulpeo ASAM al 20%

Se aplicó una solución de sulfito de sodio, sosa, antraquinona y metanol para disolver y extraer la lignina [Rivera, 2013] con una carga de reactivo del 20%, una relación de Na_2SO_3/ NaOH 70:30, metanol al 20 % v/v, y antraquinona 0.1%, con una temperatura de 170°C y un tiempo de reacción de 120 min.

Blanqueo de la pulpa

La pulpa fue sometida a un proceso de blanqueamiento de la celulosa a partir de las hojas de piña (figura 1).

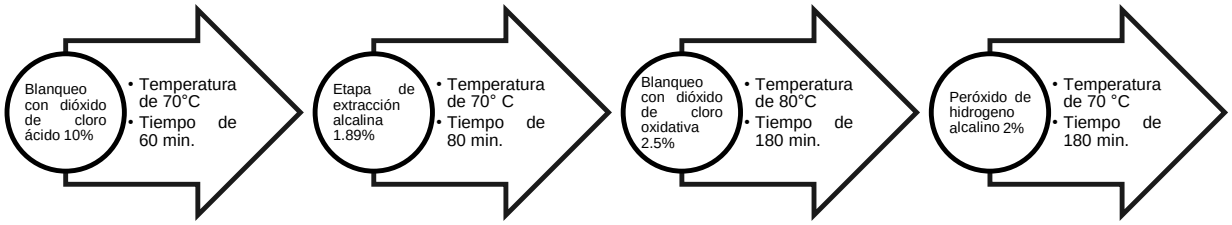

Figura 1. Diagrama de las etapas del blanqueamiento de la celulosa.

La pulpa blanqueada fue analizada mediante los métodos estandarizados de la asociación técnica de la industria de la celulosa y papel (TAPPI), para determinar la blancura obtenida (% Elrepho), lignina residual, contenido de α-celulosa, beta y gamma celulosa.

Obtención de cristales de nanocelulosa

La celulosa obtenida fue molida utilizando un molino Kika MF 10 *Basic* a 4,000 rpm, posteriormente se le realizó una hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 64%, a una temperatura de 45°C, con agitación constante (360 rpm), en un tiempo de 60 min y para detener la reacción se utilizó un hidromódulo de 10:1 (agua:solución). Se procedió a realizar lavados sucesivos con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6, a partir de este valor se almacenó la solución sobrenadante, una vez concluida la etapa de centrifugación, la solución fue colocada en la membrana para la diálisis que se efectuó durante 5 días como se muestra en la Figura 2, posteriormente se procedió a un proceso de ultrasonificación por un tiempo de 10 min a 40°C y en baño de hielo para evitar que la temperatura se elevara a más de 50°C y finalmente se filtró utilizando papel filtro Alhstrom con tamaño de poro de 1.6 µm.

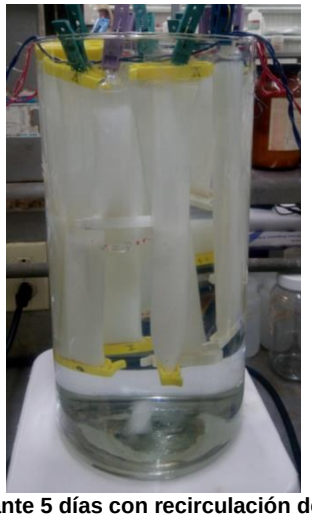

Figura 2. Diálisis efectuada durante 5 días con recirculación de agua desionizada hasta pH=6.

Caracterización morfológica y análisis elemental (SEM-EDX)

Para analizar la morfología y diámetros, así como la composición elemental de las fibras de celulosa de las hojas de piña, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido SEM-EDS modelo Phillips and XL-30 ESEM JEOL JSM-7600F.

Caracterización física por Difracción de Rayos X (XRD)

La cristalinidad de la muestra de celulosa obtenida se determinó mediante Difracción de Rayos-x, método de polvos (PXRD), utilizando un equipo "Siemens D 5000 Difractomer", espectro de Cuka (α = 1.5418 Å y de energía 8.047 keV).
El porcentaje de cristalinidad de la celulosa obtenida se calculó por el método desarrollado por Segal y col., [1959], se utiliza la ecuación 2.

$$Xc\ \% = 100[1 - \left(\frac{I_1}{I_2}\right)] \quad (2)$$

Dónde: I_1 es la mínima intensidad del pico cristalino y I_2 es la intensidad máxima del pico cristalino, respectivamente (tomados a partir del difractograma generado durante el análisis XRD).
El tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer [Cullity, 1978].

$$t = 0.9\ \lambda/\beta\ cos\ \theta \quad (3)$$

Dónde: t es el tamaño de cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λCu), β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, θ es la posición del pico de difracción y 0.9 es el factor de forma del cristal.

Caracterización química de los grupos funcionales por FTIR

La caracterización química de las muestras de celulosa y nanocristales de celulosa se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo FTIR Nicolet Magna Protege 460 en el modo de absorbancia, con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos. Las pastillas se prepararon con 1 mg de muestra en 100 mg de KBr.

Caracterización de los nanocristales de celulosa con microscopia de fuerza atómica (AFM)

Los nanocristales de celulosa se caracterizaron en un microscopio de Fuerza atómica (AFM) Modelo NX10 Biometer; combinada con análisis de imágenes para conocer los diferentes tamaños de partículas y visualizar las dimensiones de estos a escala nanométrica (10^{-9}m=1nm), utilizando el modo de lectura intermitente barriendo la superficie sobre los planos (X-Y).

Resultados y discusión

Rendimiento

El rendimiento de celulosa por el método ASAM fue de 9.4 ±0.3%; valores similares a los reportados por Ross [2015] para celulosa obtenida a partir de coronas de piña (11.0 ±4.0%), así como Ban-Koffi [1990], obtuvo 14.3% en pulpa de celulosa utilizando un proceso de hidrólisis ácida. En la tabla 1 se muestran resultados obtenidos de la determinación de alfa, beta y gamma celulosa.

Tabla 1. Determinación de alfa, beta y gamma celulosa.

ASAM	%
α celulosa	93.8
β celulosa	5.2
γ celulosa	0.9

Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

La celulosa muestra diámetros promedio de 2-3 µm (Figura 3a), valores similares (2.83±0.78 µm) a los obtenidos por Presenda [2018], para celulosa a partir de coronas de piña utilizando igualmente pulpeo ASAM y ligeramente mayores al 1.71 ±03.90 reportado por Ross [2015].

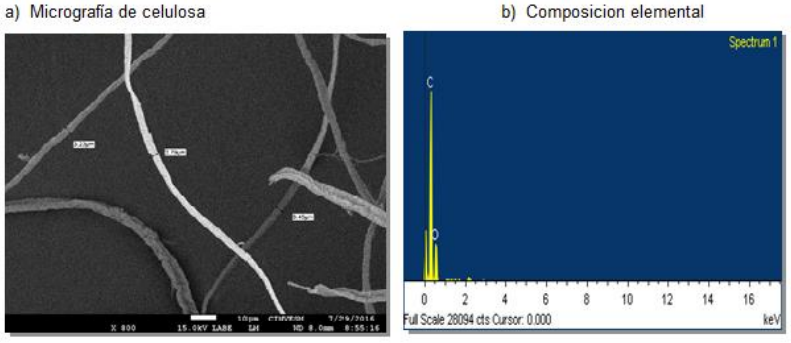

Figura 3. Micrografía de celulosa obtenida por pulpeo ASAM y composición elemental.

En la Figura 3b se observa el análisis elemental de la celulosa obtenida por el método ASAM en hojas de piña, el cual muestra como principales componentes elementales C y O, no mostrando residuos de otros elementos utilizados en el proceso.

Difracción de rayos X

El difractograma de la celulosa (Figura 4), obtenida por el método ASAM, muestra los picos característicos de la celulosa (2θ =15.8°, 23.3° y 35.3°) correspondientes a la estructura de la celulosa I [Wang B., 2007].

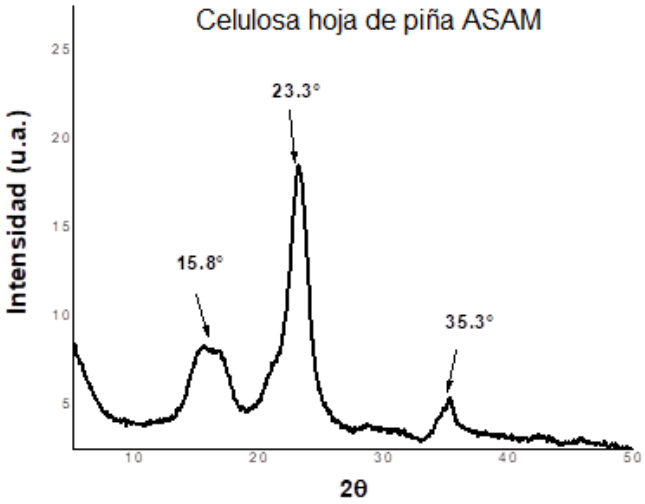

Figura 4. Difractograma de la celulosa.

Se obtuvo un índice de cristalinidad para la celulosa de piña por el método ASAM de 73.6% (siendo I_1 = 4.84 u.a. la intensidad mínima del pico cristalino que se encuentra a 2Θ = 23.3° e I_2 = 18 u.a., correspondiente a la intensidad máxima del pico cristalino) un tamaño de cristal de 17.43 nm.

Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) en nanocelulosa

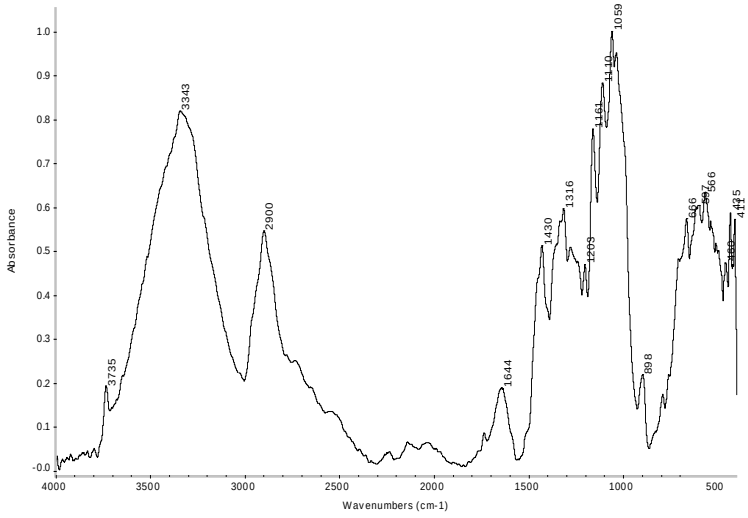

Figura 5. Interferograma de nanocelulosa obtenida H_2SO_4.

El interferograma (Figura 5) de la nanocelulosa de hojas de piña exhibe una banda ancha en la región 3500-3200 cm^{-1} que indica la vibración de estiramiento de los grupos OH de la celulosa. Además, la vibración de estiramiento característica C-H alrededor de 2894 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} [Khalil y col., 2011]. Así como, los picos de los enlaces detectados entre 1384 cm^{-1} y 1310 cm^{-1} en todas las muestras, que se han relacionado con la vibración de flexión del C-H y enlaces C-O en los anillos aromáticos polisacáridos [Arup Mandal, 2011].

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Las imágenes de AFM (Figura 6), muestra la morfología de los nanocristales de celulosa (NCCs) en forma de agujas, con diámetros de 8.6 nm y 9.2 nm y longitudes hasta de 600 nm, valores similares (7.3 ± 1.5), a los reportados por Elazzouzi-Hafraoui y col., [2008].

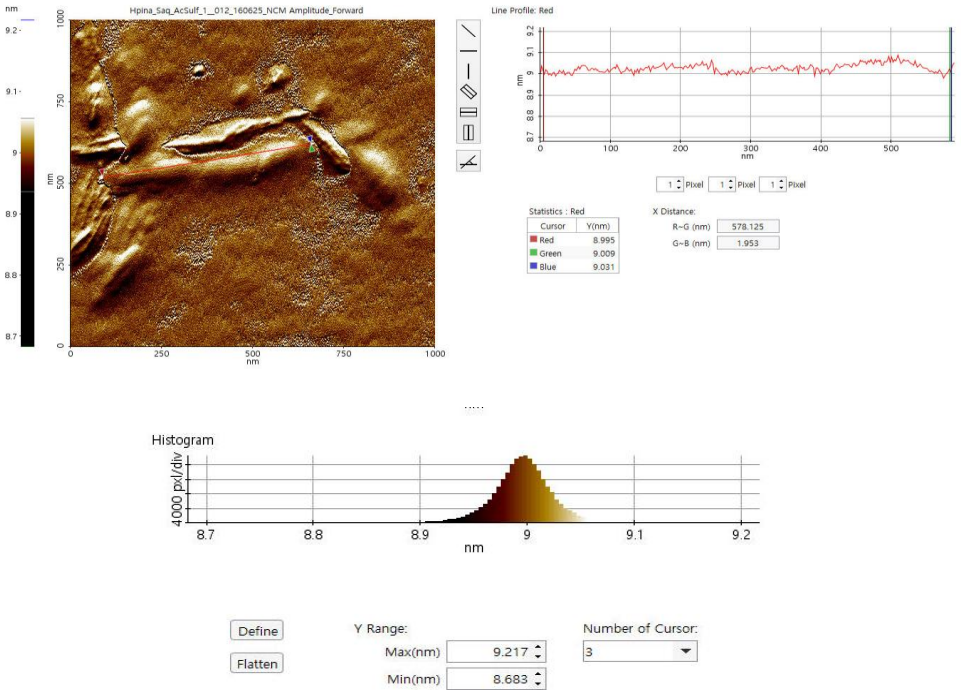

Figura 6. Imágenes AFM de nanocristales de celulosa obtenidas de hojas de piña, hidrolizadas con H_2SO_4.

Conclusiones

Es posible obtener celulosa y NCCs con buenas propiedades a partir de la pulpa blanqueada de las hojas de piña; obtenida mediante la aplicación de un pretratamiento mecánico (desmedulado), seguido de proceso químico de pulpeo (ASAM) y posterior tratamiento con H_2SO_4 para la obtención de los nanocristales de celulosa. Los diámetros de los NCCs se encuentran de 8.6 nm a 9.2 nm y longitudes de 4 a 600 nm. Los cristales son mayormente rectos, de superficies lisas, tipo agujas. La celulosa a partir de este residuo agroindustrial puede ser utilizada para producción de papel y otros usos industriales derivados, asimismo, la nanocelulosa es fuente potencial para la aplicación en diferentes áreas de investigación, así como en la generación de nuevos biomateriales, demostrando así que la química está buscando soluciones y formas de contribuir al cuidado del medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto integral “APROVECHAMIENTO SUSTENTABLE DEL CULTIVO DE PIÑA (*Ananas comosus* L. Merril) EN MÉXICO” Clave DSA/103.5/15/11123 de la Red de Investigación e Innovación en Sustentabilidad Agroindustrial (RIISA). Programa de Desarrollo Profesional Docente para el tipo Superior (PRODEP)-SEP.

De la misma manera a la Universidad de Guadalajara (U. de G.), Departamento de Madera Celulosa y papel y muy especialmente al Dr. Fernando Navarro Arzate (†), por su valiosa asesoría en la realización de la parte experimental. Los análisis de Difracción de rayos-X fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt), CINVESTAV-IPN Unidad-Mérida. Damos las gracias a la PhD. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO y al M.S. Daniel Aguilar Treviño por su soporte técnico en la obtención de los difractogramas, Así como a los operadores del SEM-EDS M.C. Dora Huerta y la Biol. Ana Cristóbal Ramos por su apoyo en la adquisición de los datos. Así mismo al Dr. José Antonio Azamar Barrios por su valiosa colaboración en la obtención de los interferogramas (FTIR).

Referencias

1. Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, p.30. By permission of Oxford University Press.
2. Arup Mandal, D. C. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. Carbohydrate Polymers.
3. Ávila Alemán, H. E. (2016). Análisis del Comportamiento de la Madera de Tepame (Acacia pennatula) en Procesos de Pulpeo, Orientados hacia la Obtención de Celulosa Grado Disolvente, Ingeniero Químico, Departamento de Ingeniería Química. En desarrollo, Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco.
4. Ban-Koffi, L., & Han, Y. W. (1990). Alcohol production from pineapple waste. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 6(3), 281-284. DOI:10.1007/BF01201297
5. Cruz Estrada Carolina. (2016). Celulosa. 2016, de UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA Sitio web: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Seminario-Celulosa_27101.pdf
6. Cullity, B.D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction, second edition, Addison-Wesley, New York.
7. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., & Rochas, C. (2007). The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. Biomacromolecules, 9(1), 57-65.
8. Khalil, H.P.S., Bhat, A. H., y Yusra, A.F. (2011). Green Composites Sustainable Cellulose Nanofibrils: A review. En: CarbohydratePolymers.
9. Presenda, Andrea. (2018). Obtención y caracterización de nanocristales de celulosa a partir de coronas de piña (ananas comosus l. merril). Tesis de maestria.
10. Rivera Morales, J. P. (2013). Estudios sobre el Comportamiento de la Madera del Huizache (Acacia farnesiana), en Procesos de Pulpeo, Enfocados hacia la Producción de α-Celulosa para Derivados, in Ingeniero Químico, Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco.
11. Rolleri, A., & Torres, M. (1997). Evaluación de pulpas al sulfito alcalino con presencia de antraquinona y metanol. Bosque (Valdivia), 18(1), 45-51.
12. Rubi, E.Ross. (2015). Obtención y Caracterizacion de Celulosa a Partir de Residuo Agroindustrial de piña, Tesis de licenciatura, 31.
13. Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. Text Res J 29(10):786–794. DOI: 10.1177/004051755902901003.
14. Wang, B., Sain, M., & Oksman, K. (2007). Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. Applied Composite Materials, 14(2), 89. DOI: 10.1007/s10443-006-9032-9.
15. _____. Atlas Agroalimentario 2017, (consultado en abril de 2017), disponible en <https://www.gob.mx/siap/prensa/atlas-agroalimentario-2017>