

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CARBOXIMETILACIÓN DE CELULOSA PROVENIENTE DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

Gamboni, Jimena E.; Sánchez, Juan M.; Slavutsky, Aníbal M.; Bertuzzi, María A.
CIUNSA. INIQUI-CONICET. (Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de Salta-UNSa.)

Av. Bolivia 5150. 4400 Salta - Argentina.

E-mail:jimenagamboni@gmail.com

Resumen. En los últimos años se ha dado particular importancia al desarrollo de polímeros biodegradables a partir de recursos renovables, especialmente para el envasado y las aplicaciones en la industria de los alimentos, de forma tal de favorecer un desarrollo económico y ambientalmente sustentable. En este trabajo se emplean fibras de celulosa provenientes del bagazo de caña de azúcar para obtener carboximetilcelulosa mediante el proceso de eterificación en fase heterogénea de las fibras. La carboximetilcelulosa sódica es el principal éter de celulosa producido industrialmente debido a sus buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo.

Se estudió el efecto de la concentración de hidróxido de sodio y ácido monocloraacético en la obtención de la carboximetilcelulosa a partir de fibras de celulosa no blanqueadas, obteniendo una pureza de aproximadamente un 87% para una concentración de hidróxido de sodio del 55% y una relación de ácido monocloraacético-fibra de celulosa igual a 2. La carboximetilcelulosa obtenida es totalmente soluble en agua, generando soluciones, preparadas al 3 y 1,5%, cuya viscosidad varían entre 24 y 9 cSt y 8 a 3 cSt, respectivamente, dependiendo del grado de sustitución y pureza de las muestras.

El empleo de fibras de celulosa no blanqueadas, con la relación de reactivos propuesta, posibilita la obtención de CMC de grado crudo con características muy similares a la CMC comercial de grado crudo.

Palabras clave: Bagazo, Celulosa, Carboximetilcelulosa.

1. Introducción

En los últimos años se ha dado particular importancia al desarrollo de polímeros biodegradables a partir de recursos renovables, especialmente para el envasado y algunas aplicaciones en la industria de los alimentos, de forma tal de favorecer un desarrollo económico y ambientalmente sustentable. Entre estos biopolímeros, la celulosa es uno de los más abundantes en la naturaleza y uno de los recursos renovables más prometedores debido a su gran disponibilidad, bajo costo y biodegradabilidad. El empleo de residuos agroindustriales constituye una de las innovaciones en el área de polímeros dado que representan una vasta fuente de material lignocelulósico. En la región del Noroeste Argentino se encuentran emplazados una gran cantidad de ingenios azucareros de pequeña escala, los cuales producen como desecho, bagazo de caña de azúcar, constituido aproximadamente por un 45 % de celulosa. Las fibras de celulosa (FC) pueden obtenerse mediante hidrólisis alcalina del bagazo de caña de azúcar.

La Carboximetilcelulosa sódica (CMC) es una sal soluble en agua. Es el principal éter de celulosa producido industrialmente. Gracias a su carácter hidrofílico, la alta viscosidad que produce en soluciones, aún a bajas concentraciones, sus buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo, su uso se ha extendido en diferentes industrias. Por esta razón, se produce en grandes cantidades en grado comercial crudo, sin ningún refinamiento, para emplearla en detergentes, fluidos de perforación y en la industria papelera. El refinamiento se efectúa para aplicaciones como aditivo alimenticio y farmacéutico. Su producción en gran escala es más simple que la de otros éteres de celulosa; debido a que los reactivos empleados permiten trabajar a presión atmosférica, por ser sólidos o líquidos.

El proceso Druvacell, es un método empleado para la obtención de CMC a partir de FC. Las FC son pretratadas con isopropanol y con álcali para promover el hinchamiento de las mismas y la ionización de los grupos hidroxilos, para luego proceder a la reacción de sustitución con el agente eterificante. Básicamente, la carboximetilcelulosa se

obtiene por la reacción con ácido monocloroacético (AMCL) sobre celulosa alcalina, como se describe a continuación:



Es importante destacar que las propiedades de la CMC, tales como el grado de sustitución (DS), pureza y el comportamiento reológico de sus soluciones acuosas dependen en gran medida de la fuente de la cual se extraen las fibras de celulosa. Normalmente la CMC se produce a partir de celulosa proveniente de capullos de algodón, cuyo porcentaje de celulosa es algo mayor que el 90%. En general, el grado de sustitución promedio de la CMC se encuentra entre 0,5 – 1,5. Para CMC de grado crudo el DS varía entre 0,4 y 0,9 y su pureza entre 60 a 80%.

En objetivo de este trabajo fue emplear fibras de celulosa provenientes del bagazo de caña de azúcar para obtener carboximetilcelulosa mediante el proceso de eterificación en fase heterogénea de las fibras.

Además, se estudió la reacción de carboximetilación a fin de optimizar los parámetros de reacción, tales como la concentración de hidróxido de sodio y ácido monocloroacético, que permitan obtener derivados con grados de sustitución relativamente altos y buenas propiedades reológicas. De esta manera se analizó la factibilidad de la obtención de CMC a partir de fibras de celulosa no blanqueadas provenientes de bagazo de caña de azúcar, de manera tal de otorgar un valor agregado a una materia prima agroindustrial fomentando un desarrollo sustentable.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

El bagazo de caña de azúcar fue donado por el Ingenio La Esperanza (Jujuy). El mismo fue secado en estufa con ventilación durante 4 horas a 60°C y posteriormente molido hasta que el tamaño de partículas atravesó un tamiz de malla 50 (ASTM) y fue

retenido por un tamiz de malla 60 (ASTM). Todas las drogas empleadas poseen grado analítico.

2.2. Obtención de las fibras de celulosa

La obtención de FC se realizó por medio de una hidrólisis alcalina. Para esto, se pesaron 25 g de bagazo de caña de azúcar y se agregaron 250 mL de solución de hidróxido de sodio. Se emplearon 3 concentraciones diferentes: 4, 6 y 8% de hidróxido de sodio. Luego se colocó en un baño termostatzado con agitación a diferentes temperaturas. Las temperaturas empleadas fueron 40, 60 y 80°C, durante 4 horas. Finalizado este procedimiento, se procedió al filtrado de las muestras (Papel de filtro Whatman, USA) y al lavado de las fibras obtenidas con agua destilada. Se filtraron las fibras y se lavaron con agua destilada hasta que el filtrado resultó transparente y con un pH aproximadamente de 7. Las fibras se secaron en estufa a 80°C durante 24 horas. Se tomaron muestras de las fibras una vez finalizada la hidrólisis. Se analizó el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina por la técnica propuesta por Goering y Van Soest (1976) de detergente neutro, ácido y ácido sulfúrico al 72%. Con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura y concentración de NaOH, sobre el rendimiento final y la calidad de las fibras obtenidas, se realizó el análisis varianza (ANOVA) y el test de comparaciones múltiples de Tukey con $p \leq 0.05$. Cada muestra se realizó por triplicado.

2.3. Obtención de Carboximetilcelulosa

El procedimiento empleado, está adaptado del proceso Druvacell a escala laboratorio. En el reactor se mezclaron 3 g de FC con 80 ml de alcohol isopropílico. El sistema se agitó durante media hora. Luego se adicionaron 10 ml de la solución de NaOH. Se emplearon dos concentraciones diferentes, 40, 50 y 60% según la muestra, agitando vigorosamente durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente se añadió poco a poco ácido monocloroacético, empleando relaciones de ácido monocloroacético-FC entre 1,6 y 2,4, según la muestra, durante un periodo de 30 min. Se sometió a agitación durante 3,5 horas a 60°C. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se filtró y el material fibroso se mezcló con 300 ml de metanol al 70% v/v y se neutralizó

con ácido acético al 90%. Las fibras fueron lavadas con alcohol etílico. En la Tabla 3, figuran las concentraciones empleadas en el experimento. Cada muestra se realizó por triplicado. Con el objetivo de estudiar el efecto de la relación AMCL-FC y concentración de NaOH, sobre el rendimiento final y la calidad de las fibras obtenidas, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) y el test de comparaciones múltiples de Tukey con $p \leq 0.05$.

2.4. Caracterización de la carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa obtenida se caracterizó de acuerdo a la norma ASTM D1439/03.

Para la determinación del grado de pureza se tomó una muestra de 3g de CMC. Se agitó mecánicamente en un vaso de precipitados durante 15min con una porción de 150 ml de etanol (80% en volumen) a una temperatura de 60 a 65 ° C. Se separó el líquido sobrenadante y luego se procedió al filtrado de las fibras. Se agregó una nueva porción de etanol y se repitió el procedimiento de lavado.

La materia no disuelta se secó en estufa a 100°C, se pesó y se calculó el porcentaje de carboximetilcelulosa de sodio presente en la muestra.

Para la determinación del grado de sustitución se pesaron 3 g de cada muestra y se añadieron 75 ml de alcohol etílico (95%). Se agitó hasta obtener una buena suspensión y se agregó 5ml de HNO₃. Se calentó la mezcla hasta ebullición durante 5 min y se continuó la agitación durante 10 a 15 min a temperatura ambiente. Se procedió al filtrado de las fibras y el precipitado se lavó con etanol hasta eliminar el ácido. Por último, se lavó el precipitado con una pequeña cantidad de metanol anhidro y se secó, durante 3 horas a 105 ° C.

Finalmente se tomó una muestra de 1g carboximetilcelulosa ácida, se añadió agua y una solución de NaOH 0,4 N, se calentó hasta ebullición, se mantuvo durante 10 minutos y, mientras la solución aún se encontraba caliente, se valoró el exceso de NaOH con HCl 0,4 N.

También se estudiaron la viscosidad de las soluciones al 1,5 y 3% de CMC a 30°C, mediante un viscosímetro Ubbelohde(serie 1B).

3. Resultados y discusión

3.1. Obtención de FC

En la Tabla 1 se observan los resultados del análisis químico de las fibras de bagazo utilizado como materia prima. Como puede verse, la celulosa es el componente mayoritario. Composiciones similares fueron obtenidas por Alemdar y Sain (2008) y Bhattacharya y col. (2008), en diferentes residuos agrícolas.

Tabla 1. Análisis químico de las fibras de bagazo

% Celulosa	40,33 ± 1,23
% Hemicelulosa	21,41 ± 2,51
% Lignina	23,84 ± 1,81
% Cenizas	2,19 ± 0,98

Las fibras de bagazo fueron sometidas a una hidrólisis alcalina, en la que se eliminan la mayor parte de la lignina y la hemicelulosa. De acuerdo a los resultados obtenidos y el análisis de regresión y de residuos se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\%Celulosa = 33,06 + 0,22 \times T + 3,94 \times OH \quad R^2 = 0,92 \quad (3)$$

$$\%Lignina = 28,16 - 0,4 \times T - 2,06 \times OH + 0,0024 \times T^2 + 0,25 \times OH^2 \quad R^2 = 0,86 \quad (4)$$

$$\%Hemicelulosa = 21,61 - 0,11 \times T - 2,07 \times OH \quad R^2 = 0,86 \quad (5)$$

$$\%Rendimiento = 66,96 \mp 0,19 \times T - 1,60 \times OH \quad R^2 = 0,68 \quad (6)$$

Donde:

-T: temperatura de reacción expresada en °C

-OH: concentración de hidróxido de sodio expresado en %p/v.

Las mismas indican efectos lineales en todos los casos excepto en la lignina. En este caso se observa una dependencia según una función cuadrática de la concentración de álcalis y la temperatura.

En base a los resultados anteriores y teniendo en cuenta los efectos de los parámetros estudiados (Temperatura y concentración de NaOH), se realizó el proceso de extracción de las FC con una temperatura de 70°C e hidróxido de sodio al 6,5 %, ya que en estos valores se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de lignina y hemicelulosa y el mayor rendimiento en fibras, sin que se produzca una pérdida significativa de celulosa. En las Fig 1 a 4 se observan los gráficos de contorno obtenidos, de acuerdo a las ecuaciones de regresión estimadas.

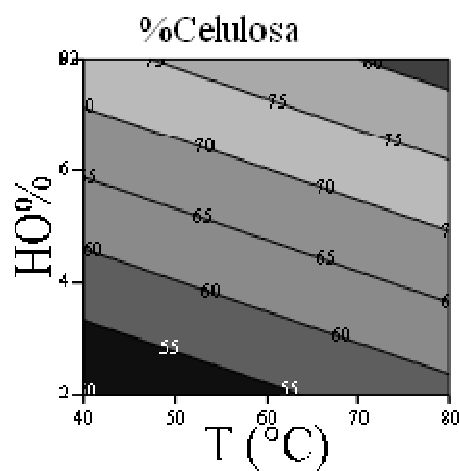


Fig. 1. Gráfico de contorno- % Celulosa-concentración de álcali- temperatura

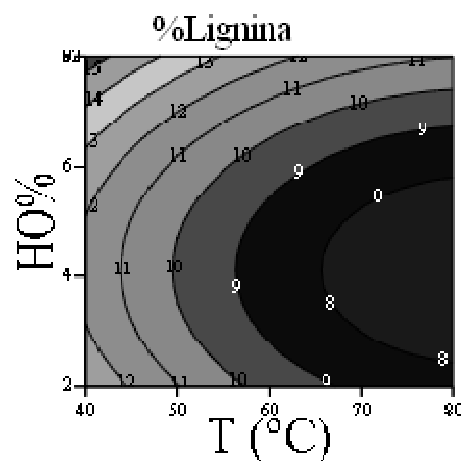


Fig. 2. Gráfico de contorno- % Lignina-concentración de álcali- temperatura

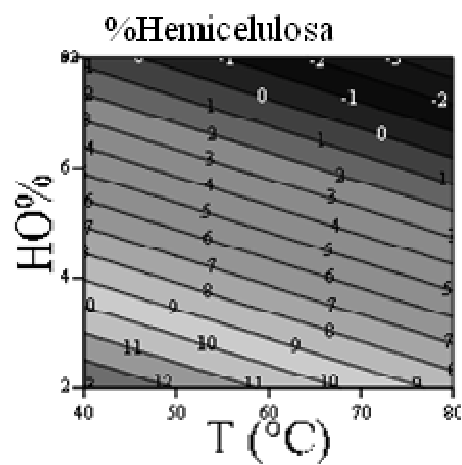


Fig. 3. Gráfico de contorno- % Hemicelulosa-concentración de álcali- temperatura

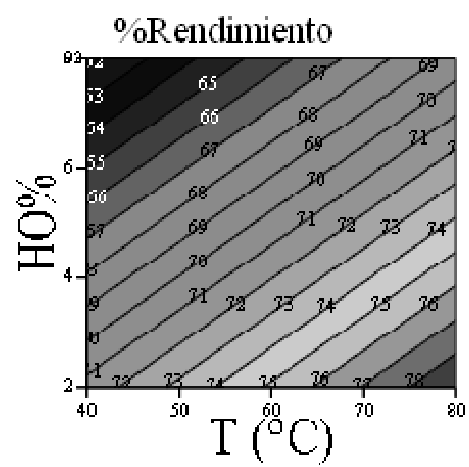


Fig. 4. Gráfico de contorno- % Rendimiento-concentración de álcali- temperatura

En la Tabla 2 se presenta la composición de las FC obtenidas con los parámetros del proceso previamente seleccionados.

Tabla 2. Composición química de las Fibras de celulosa obtenidas con los parámetros elegidos

% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina	% Rendimiento
74,07	0,455	9,092	43,26

3.2 Obtención y caracterización de CMC

A partir de las FC se obtuvo CMC mediante el proceso anteriormente descrito. Se trabajó sobre 5 muestras, de 3g de FC cada una, en las que se variaron las concentraciones de reactivos. En la Tabla 3 se observan las muestras empleadas.

Tabla 3. Relaciones de reactivos en las muestras para obtención de CMC

Muestra	Concentración de NaOH (%p/v)	Relación FC- Ácido monocloroacético
A	40%	1,6
B	50%	1,6
C	50%	2,4
D	60%	1,6
E	60%	2,4

A partir de estas muestras se determinó la pureza de la CMC obtenida. Dichos valores se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4. Pureza y grado de sustitución de las muestras de CMC

Muestra	Pureza	DS
A	83,7	0,58
B	86,7	0,79
C	82,6	0,67
D	80,9	0,54
E	79,0	0,55

Se empleó un modelo de regresión lineal y se estudiaron los efectos mediante análisis de varianza y gráficos de superficie-respuesta, sobre la pureza, a fin de obtener

los parámetros óptimos para obtener la CMC. La ecuación de regresión obtenida, se presenta a continuación:

(7)

A partir de la ecuación obtenida, se obtuvo el gráfico de superficie-respuesta Fig. 5 y de contorno Fig. 6

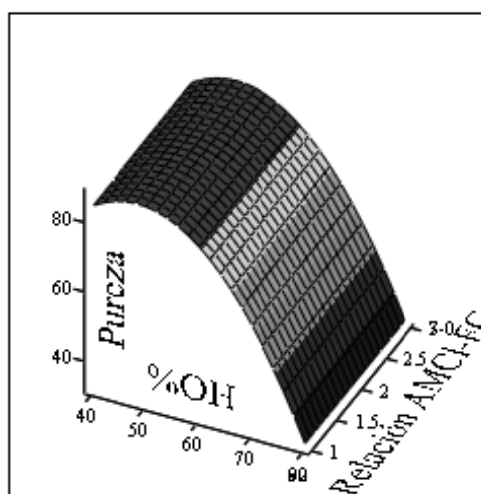


Fig. 5. Gráfico superficie de respuesta

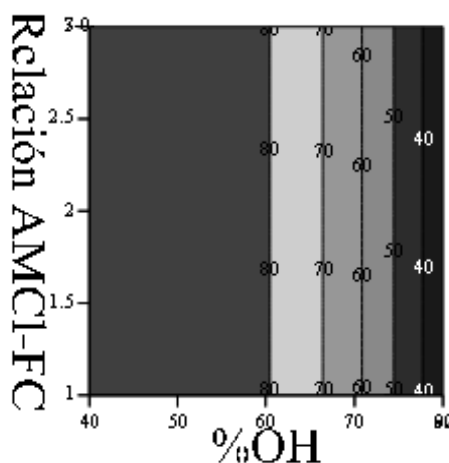


Fig. 6. Gráfico de contorno- Concentración de álcali- Relación AMCl-FC

Como se observa, se obtiene un máximo de pureza trabajando a 55% de concentración hidróxido, mientras que para el caso de la relación AMCl-FC, se observa un efecto lineal, negativo. Esto indica, que se estaría trabajando con un exceso de reactivo, lo que garantizaría una alta conversión de celulosa a CMC.

En la Tabla 4, se observan los resultados obtenidos del grado de sustitución para las diferentes condiciones experimentales. Como se observa, el DS es máximo para las condiciones B, lo que coincide con la pureza de las muestras obtenidas. Esto indica que debido a las impurezas que posee las FC, sin blanquear, las mismas pueden reaccionar con el ácido monoclorocético, disminuyendo, de esta manera la pureza y el DS de las muestras, posiblemente, debido a reacciones secundarias no determinadas. Además, se observa que el incremento de hidróxido, favorece las reacciones secundarias, produciendo una merma en la obtención de CMC, ya que el mismo puede actuar como catalizador de las mismas. Para obtener el máximo de MACl con el cual trabajar, sería necesario realizar un nuevo estudio, trabajando con concentraciones intermedias del reactivo de sustitución, a las empleadas en este estudio. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos, es posible determinar las condiciones con las cuales trabajar, para obtener CMC grado crudo.

En la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis de viscosidad de las soluciones al 1,5 y 3% de CMC a 30°C, mediante un viscosímetro Ubbelohde (serie 1B).

Tabla 5. Viscosidad de las muestras de CMC

Muestra	Viscosidad en cSt al 1,5% de CMC	Viscosidad en cSt al 3 % de CMC
A	ND	ND*
B	7,13	24,94
C	4,41	11,49
D	4,47	12,12
D	3,42	8,87
*No determinado		

Como se observa, existe una correlación entre el DS, la pureza y la viscosidad de las soluciones. La habilidad que tiene un éter de celulosa para funcionar como un espesante o agente controlador de flujo de fluidos (control del comportamiento reológico),

depende en gran medida del DS (Badui, 2006). Se observa también, el efecto de la concentración de la CMC, en soluciones acuosas. Un incremento al doble de su concentración, produce un incremento de la viscosidad de aproximadamente un 350%, para la muestra B.

4. Conclusiones

El análisis de los factores, indican que la mayor pureza de la CMC obtenida, (aproximadamente un 87%) se obtiene trabajando con una concentración de hidróxido de sodio del 55% y una relación de ácido monocloroacético-fibra de celulosa que se encuentre entre 1,6 y 2,0, ligeramente mayor a la empleada en el proceso Druvacell. La CMC obtenida es totalmente soluble en agua generando soluciones cuya viscosidad varían entre 24 y 9 cSt y 8 a 3 cSt en soluciones preparadas al 1,5 y 3%, respectivamente, dependiendo tanto de la pureza de la muestra, como del DS de la misma. Por lo tanto, se concluye que el empleo de fibras de celulosa no blanqueadas con la relación de reactivos propuesta posibilita la obtención de CMC de grado crudo con características muy similares a la CMC comercial de grado crudo, utilizando como materia prima el bagazo de caña de azúcar proveniente de los ingenios azucareros de la región.

Reconocimientos

Este trabajo fue financiado a través del Proyecto N° 1895/2 del Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta, "Aplicación de nuevas tecnologías en la obtención de películas comestibles y/o biodegradables para alimentos".

Los integrantes del trabajo desean agradecer al Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET), al CIUNSA y a la Facultad de Ingeniería-UNSa.

Referencias

- Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Analytical Sciences*, 99, 1664-1671.
- ASTM. Standards American Society for Testing and Materials. D1439. Standard Test Methods for Sodium Carboxymethylcellulose. Philadelphia, USA, 2011.
- Bhattacharya, D., Germinario, L. T., Winter, W. T., (2008). Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohydrate Polymer*. 73, 371–377.
- Badui, S. 2006. Química de los alimentos. 4ta Edición. Editorial Pearson Educación. México
- Barba Pacheco, C., (2002) Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales. Tesis Doctoral, Universidad Rovira I Virgili, Cataluña, España.
- Goering, H., & Van Soest P. J. (1970). Forage fiber analysis. USDA Agriculture Handbook. No. 379. Agric. Res. Serv. USA.