

Evaluación de residuos agroindustriales para su valorización como materia prima potencial de fibra celulósica y su utilización en la industria papelera

Natalia Giménez, Andrés Campuzano, María Cristina Penayo Ortellado, Shirley Johanna Duarte Chávez*

Departamento de Aplicaciones Industriales, Facultad de Ciencias Químicas Universidad Nacional de Asunción

*Autor de Correspondencia: sduarte@qui.una.py

ABSTRACT

En el trabajo se evaluó la capacidad de la cáscara (C) y la pulpa (P) del coco paraguayo *Acrocomia aculeata* (Arecaceae) una especie nativa del Paraguay para la obtención de microfibras y microcristales de celulosa (MFC y MCC). Dando un uso concreto a estos residuos lignocelulósicos C y P provenientes de la industria aceitera, además de estas fibras y cristales obtenidos serán incorporados como aditivos en la elaboración de hojas de papel (hoja de mano o hoja de prueba). Las materias de primas de partida sufrieron dos tratamientos para la obtención de la celulosa: 1. Tratamiento alcalino y 2. Blanqueado, posteriormente, para obtener MCC de la C y la P, y determinar la influencia del tiempo sobre sus características, se realizó la hidrólisis ácida con HCl a diferentes tiempos (15, 30 y 60 min), evidenciándose una disminución del rendimiento y un aumento de la cristalinidad a mayor tiempo de tratamiento, resultando la mejor condición para ambos, C y P, a 60 min. Para la obtención de MFC y determinación de la influencia del tiempo sobre el diámetro de las fibras, se realizó el tratamiento mecánico a los constituyentes con mayor contenido de celulosa, C y P, a diferentes tiempos (5, 10 y 20 min) utilizando un blender, se verificó la disminución del diámetro para ambos, C y P, obteniéndose el mejor resultando con la condición a los 10 min. Diferentes métodos de análisis fueron empleados para verificar las alteraciones en los diferentes productos del proceso, como MEB y FTIR.

Palabras claves: Microcristales, Microfibras, Residuos lignocelulósicos

INTRODUCCIÓN

El material seleccionado para el estudio son partes de desecho de la industrialización de la *Acrocomia aculeata* (Arecaceae) conocido como el "cocotero paraguayo", ha sido descrito por primera vez en 1847 por Martius y posteriormente mencionada por Berton, G.T en 1941, como "mbokaja", originario del guaraní, nombre con el cual lo conocían las tribus indígenas y consumían como parte de su dieta estival.

El coco (Mbokaja) es aprovechado en la industria paraguaya, principalmente, para la extracción de aceite. De este proceso, quedan como residuos el carozo, la cascara y el expeller de pulpa y el de la almendra, los cuales pueden ser aprovechados para obtener nuevos productos con un mayor valor agregado (Leon Ovelar, et al., 2009).



Figura 1. Partes del fruto de coco

En Paraguay, se procesan, aproximadamente, 5 millones de toneladas de coco (Collares, 2019). Según Evaristo et al. (2016), los residuos del carozo, cáscara, la pulpa y la almendra, representan el 27,21%, 27,16%, 20,59% y 1,99% del residuo total, respectivamente. Es decir, que se generan alrededor de 1.129.000 toneladas de cáscara y residuo de la pulpa que quedan sin aprovecharse.

Con el avance de la deforestación y proporcionar una salida más amigable con el medio ambiente varios estudios de investigación se centraron en la obtención de materiales como fuente de la celulosa. Entre estas opciones el más prometedor son los residuos lignocelulósicos ya que se existen en abundancia y el costo es bajo. Dicho esto, se estudiaron posibles opciones y se eligió la cáscara (C) y pulpa (P) de coco provenientes del procesamiento del aceite de coco ya que se dispone en cantidad y el cultivo del mismo y es originario del país.

La celulosa es el polímero natural más abundante del planeta. Componente de la pared vegetal de todas las plantas. Las moléculas de celulosa son finas y alargadas y están unidas por puentes de hidrógeno, formando las microfibrillas. Cada fibra elemental de celulosa es el ensamblaje de hilos que se entrelazan entre ellos formando una estructura de cables. Cada cable o microfibrilla mide aproximadamente entre 0,5 micrón de largo y 4 a 7 micrón de ancho (Siró, et al., 2010). Este arreglo de las macromoléculas en microfibrillas dan a la celulosa altas propiedades cristalinas. Para la obtención de microcristales y microfibras es necesario poner estas fibrillas en suspensión, el proceso se inicia con un tratamiento alcalino donde la mayor parte de la hemicelulosa es eliminada el mecanismo de tratamiento implica la saponificación de enlaces éster intermoleculares que reticular la hemicelulosa y la lignina (Hu & Ragauskas, 2012) y en el blanqueamiento ocurre la eliminación de la lignina coloreada y los materiales cromofóricos descompuestos de los residuos lignocelulósicos (Wang & Zhao, 2020).

La MCC es una forma de celulosa purificada parcialmente despolimerizada, esta se presenta como un polvo blanco cristalino, inodoro e insípido compuesto de partículas porosas (Adel et al., 2011). Propiedades como resistencia, alta cristalinidad, naturaleza fibrosa, ligereza, rigidez, insolubilidad en agua y renovabilidad, hacen que las MCC sean apreciadas en varias industrias generalmente como aditivos funcionales (Trache et al., 2014), por su parte TAPPI (2011) define a las MFC como un tipo de material estructurado de nanofibras de celulosa que contiene múltiples fibrillas elementales con regiones cristalinas y amorfas, tiene una relación de aspecto alta con un ancho de 10 a 100 nm de ancho y una longitud de 0,5 a 10 μm de largo. Generalmente, se produce mediante tratamiento mecánico a partir de pulpa de leñosa o no leñosa altamente purificada.

Los MCC y las MFC son empleados como aditivos en la industria papelera, desde fuentes como el bagazo y obtenidas a partir de pulpa Kraft. Las MFC se caracterizan por tener una gran área superficial, lo que permite la formación de más puentes de hidrógeno dentro de la red de fibras, dando resistencia y rigidez natural al papel, lo que hace que mejoren las propiedades mecánicas de los materiales a base de papel (Lourenço et al., 2020). Es posible su utilización en la fabricación de papel, de las formas siguientes: como aditivos de resistencia, para mejorar las propiedades de barrera en el envasado de alimentos, para mejorar el brillo del papel, para reducir el gramaje del papel y para el envasado inteligente y sostenible (Osong et al., 2016). La MCC es formada a través de fuertes puentes de hidrógeno entre cristales de celulosa individuales, lo que promueve la reagregación durante el secado (Chauhan & Chakrabarti, 2012), posee potencial para la utilización en la industria papelera, mejorando la resistencia a la tracción (en húmedo y en seco) y la capacidad de absorción de agua (Zou, Yong & Hsieh, 2007), la resistencia al desgarro, la resistencia al estallido, la opacidad y la porosidad de las hojas de papel (Bahar et al., 2016).

METODOLOGIA

La C y la P fue proveída por la empresa CAVALLARO SACEI, La cascara y la pulpa se trataron por separado y se acondicionaron conforme a la Fig 2. La purificación de la celulosa se realizó mediante 2 (dos) tratamientos químicos, primeramente un tratamiento alcalino con NaOH, seguidamente un blanqueado con NaClO₂, según se detalla en la Fig 2.

Para la obtención de los microcristales (MCC) siguió el siguiente procedimiento, la fibra de celulosa blanqueada se sometió a diferentes tiempos de hidrólisis ácida (15, 30 y 60 min) con HCl 2,5 N, a temperatura constante de 85 ± 2 °C y una relación fibra:solución (1:20), con agitación constante mediante agitador magnético a 600 rpm aproximadamente. Culminado el tiempo, la reacción se cortó con baño de hielo y adicionando NaOH, se filtró con filtro de vidrio fritado y se lavó con agua destilada hasta neutralidad. Posteriormente se secó en estufa a 45 ± 5 °C alrededor de 18 h. Los rendimientos de la hidrólisis ácida se calcularon en base al peso en seco de los constituyentes.

Para la obtención de las microfibras (MFC) se utilizó el siguiente procedimiento, la fibra de celulosa blanqueada se sometió a diferentes tiempos (5, 10, 20 min) de tratamiento mecánico (blending) con una licuadora modelo BL 767 de alta rotación a una velocidad de 25.000

rpm, se utilizó una relación de 1 % (p/v) (fibra/solución) en un volumen de 500 mL de solución. Culminado el tiempo correspondiente del tratamiento mecánico, la solución se filtró y las MFC obtenidas se secaron en estufa a 45°C por 18h.

Para la caracterización de los MCC y MFC y los productos resultantes de los tratamientos se realizaron los siguientes ensayos:

- La presencia de grupos funcionales se determinó con el espectroscopio infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- Análisis morfológico, Microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS

Obtención de las fibras de celulosa

Luego de los tratamientos alcalino y blanqueado para la obtención de las fibras de celulosa se obtuvieron los resultados mencionados en la Tabla 1; en estos procesos se eliminan la hemicelulosa y la lignina respectivamente.

Tabla 1. Rendimientos del tratamiento alcalino y blanqueado

Tratamiento	Tiempo	Pulpa (%)	Cáscara (%)
Alcalino	240 min	20,52	30,88
Blanqueado	120 min	45,56	58,31

En la Figura 3, se visualizan a la cascara y la pulpa y a los mismos luego de los tratamientos alcalino y blanqueado.

Caracterización MCC

En las figuras 4 y 5, se visualizan los espectros infrarrojos para la pulpa y cascara respectivamente, en los que se puede observar los picos 3400, 2900, 1430, 1370, 1160 y 897 cm⁻¹ se asocian con la celulosa I El pico en 2900 cm⁻¹ se asigna al estiramiento CH de la celulosa.

Con el análisis FTIR no se observan diferencias considerables en los grupos funcionales a diferentes tiempos de hidrólisis ácida, en tanto los MCC de ambos constituyentes presentan los picos característicos de la celulosa.

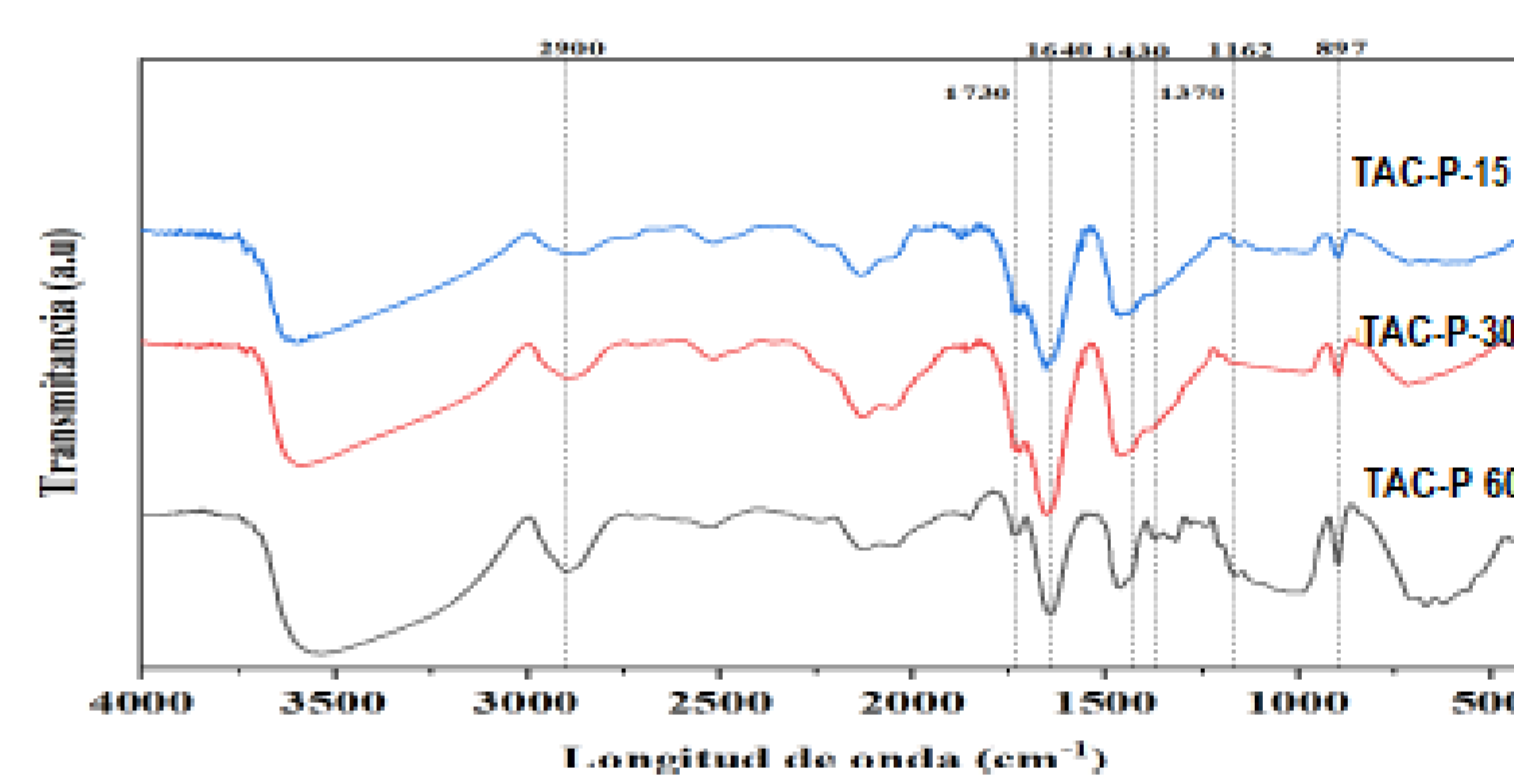


Figura 4. FTIR de los MCC de la pulpa de coco

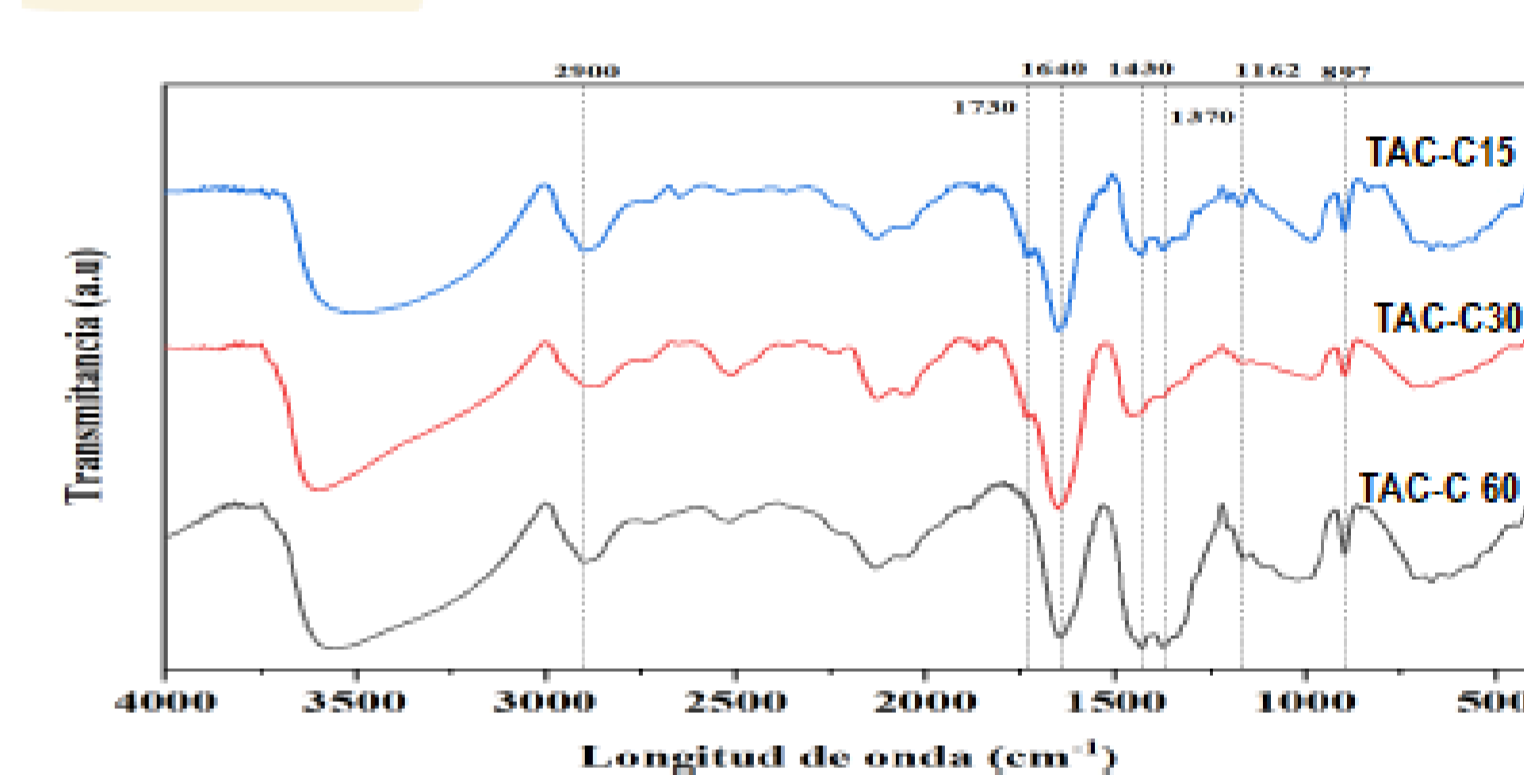


Figura 5. FTIR de los MCC de la cascara de coco

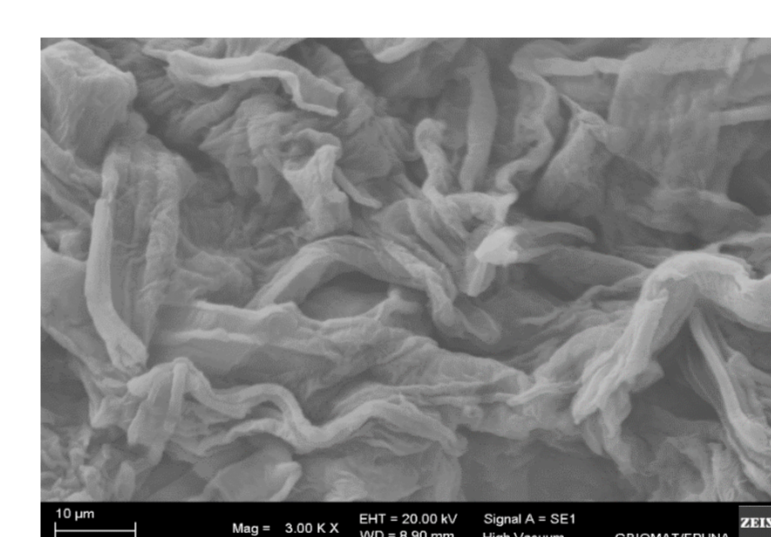


Figura 6. SEM de los MCC de la pulpa de coco

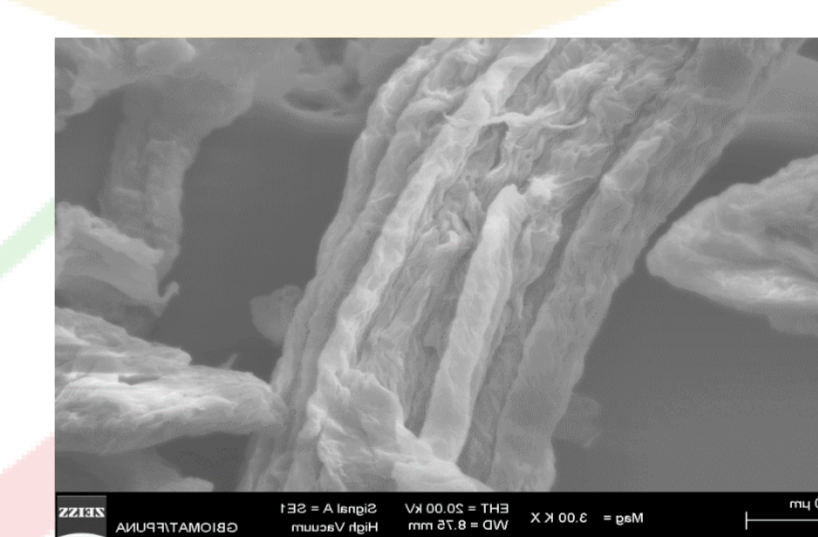


Figura 7. SEM de los MCC de la cascara de coco

En las figuras 6 y 7, se observan la obtención de los microcristales de celulosa los diámetros varían entre 8-12 micrones para la MCC de la cascara y entre 10-15 micrones para los de la pulpa.

Caracterización MFC

Los espectros infrarrojos de las MFC de C y la P no presentan diferencias significativas entre ambas pero cabe mencionar, que se observa un pico diferente en comparación al de los MCC a la longitud de onda 1640 cm⁻¹, está asociado con la vibración de estiramiento H-O-H del agua absorbida en los carbohidratos esto indica la presencia de hemicelulosa en las MFC, lo cual favorece la fibrilación durante el tratamiento mecánico.

En el análisis morfológico, figura 8 y 9 se pueden apreciar zonas amorfas de forma redondeadas de tamaños muy variables, esto indicaría presencia de hemicelulosa para el caso de microfibras, se observa como la fibrilación aumenta con el aumento del tiempo, es decir a mayor tiempo de tratamiento mecánico menor diámetro de las fibras debido a la delaminación de las mismas y luego las fibras cambian su comportamiento a los 20 minutos, en sí mismo resulta dificultoso visualizar las fibrillas individuales debido a la aglomeración de las fibras formando agregados nuevamente.



Figura 8. SEM de los MFC de la pulpa de coco

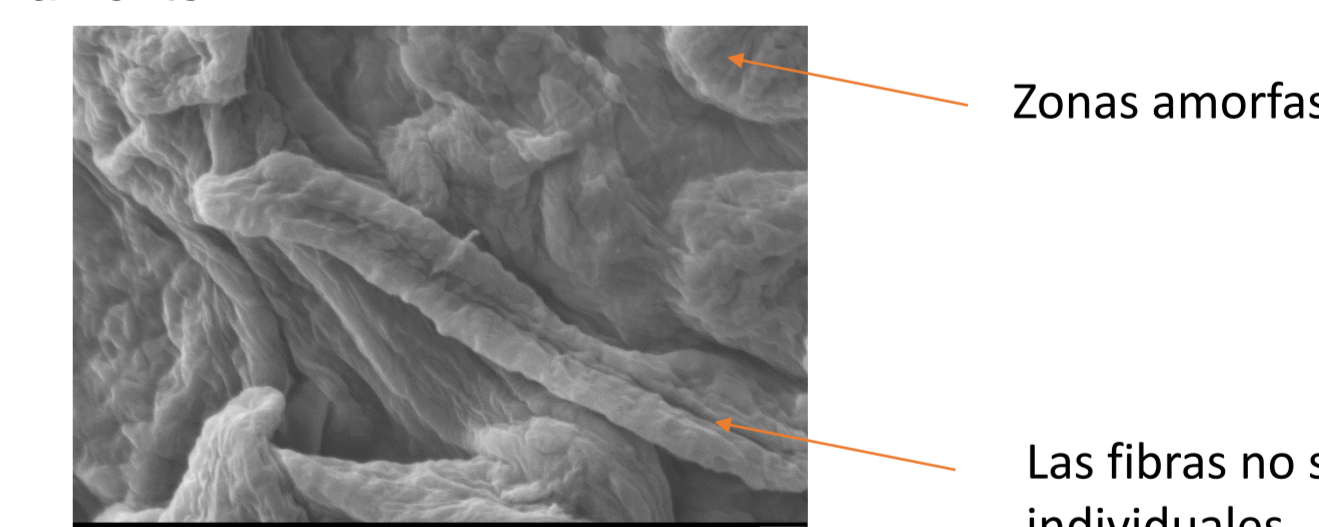


Figura 9. SEM de los MFC de la cascara de coco

CONCLUSIONES

En cuanto el resultado global estamos ante una alternativa eco amigable para la industria del papel para uso como aditivo, ya que se pudieron obtener tanto las microfibras y microcristales con buenas características.

Entre las diferencias encontradas entre los tratamientos ácido y con el blending (acción mecánica), el mejor es con el tratamiento ácido ya que con la acción mecánica las fibras con fácilmente delaminadas además se observan un hinchamiento de las fibras con el tiempo de 20 minutos observándose incluso un cambio de color a quemado.

En cuanto a las perspectivas del trabajo, se recomienda verificar las condiciones para aumentar los rendimientos de obtención de las fibras de celulosa.

BIBLIOGRAFÍA

- Adel, A., Abd, Z., Ibrahim, A., & Shemy, M. (2011). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 676–687.
- Bahar, N., Hidayat, T., Elyani, N., & Rostika, I. (2016). The potential of nanocellulose from Acacia mangium pulp for specialty papermaking. *Jurnal Selulosa*, 3(01), 1–8.
- Chauhan, V. S. & Chakrabarti, S. K. (2012). Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46(56), 389–400.
- Collares, D. (2019, February 5). Brazil and Paraguay become partners to extract high quality macaw palm oil. *Embrapa*.
- Evaristo, A. B., Grossi, J. A. S., Carneiro, A. de C. O., Pimentel, L. D., Motoike, S. Y., & Kuki, K. N. (2016). Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, 85, 18–24.
- Hu, F. & Ragauskas, A. (2012). Pretreatment and Lignocellulose Chemistry. *Bioenergy Research*, 5(4), 1043–1066.
- Leon Ovelar, R. y otros, 2009. Residuos de "acrocomia aculeata" como fuente de biomasa: una revisión sistemática. *Extensionismo, Innovación y Transferencia Tecnológica*, Volumen 5, pp. 326-330.
- Lourenço, A., Gamelas, J. A., Sarmento, P., & Ferreira, P. J. (2020). A comprehensive study on nanocelluloses in papermaking: the influence of common additives on filler retention and paper strength. *Cellulose*, 27(9), 5297–5309.
- Osong, S., Norgren, S., & Engstrand, P. (2016). Processing of woodbased Microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*, 23(1), 93–123.
- Siró, I. & Plackett, D., June 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), pp. 459-494
- Trache, D., Donnot, A., Khmeche, K., Benelmir, R., & Brosse, N. (2014). Physicochemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104(1), 223–230
- Wang, T. & Zhao, Y. (2020). Optimization of bleaching process for cellulose extraction from apple and kale pomace and evaluation of their potentials as film forming materials. *Carbohydrate Polymers*, 253, 117225.
- Zou, Yong & Hsieh, J. (2007). Microcrystalline Cellulose (MCC) for Papermaking and Surface sizing PowerPoint Presentation ID: 4586421.

“Esta estancia de Investigación fue cofinanciada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología - CONACYT con recursos del FEEI”