

OBTENCIÓN DE CELULOSA MICROFIBRILADA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

G. de Titto, C.F. Zornada, A. Elisei Schicchi, P. Eisenberg
INTI Plásticos
guido@inti.gob.ar

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza. Es un polisacárido fibroso rígido insoluble en agua que juega un papel esencial en la pared celular de plantas. La celulosa no se produce como una macromolécula aislada, sino que se encuentra como asociaciones de fibras. Estas estructuras conocidas como fibrillas elementales, a su vez se agrupan en unidades mayores llamadas microfibrillas. Las microfibrillas de celulosa y la hemicelulosa, otro polisacárido, forman una red de celulosa-hemicelulosa, que está incrustada en una matriz de lignina. Este arreglo varía dependiendo de la especie. La estructura de la celulosa, de alta cristalinidad y alta relación de aspecto largo/diámetro, resulta ideal para su empleo como refuerzo de matrices poliméricas plásticas.

Con el fin de obtener estas microfibrillas de celulosa, se debe aislar la celulosa de la lignina y la hemicelulosa tal como se encuentra en las fibras vegetales. Para lograr esto, existen diferentes tecnologías disponibles. Los tratamientos químicos degradan la lignina y la hemicelulosa en moléculas pequeñas, solubles en agua que se pueden lavar de las fibras de celulosa sin despolimerizar las cadenas de celulosa, lo cual debilitaría las fibras. Los tratamientos químicos reducen la cantidad de energía requerida posteriormente por el tratamiento mecánico, debilitando las interacciones interfibras.

La celulosa aislada de fibras vegetales requiere tratamiento mecánico intensivo para producir celulosa microfibrilada (MFC). El objetivo de la aplicación de proceso de fibrilación sobre las fibras de celulosa aisladas es aumentar la relación de aspecto de fibras para mejorar su efecto de refuerzo en una matriz polimérica plástica. Los métodos para producir MFC fueron informados por primera vez por Herrick, y Turbak et al.

OBJETIVO

Este trabajo estudia la viabilidad de la utilización de subproductos agrícolas, como cáscaras de avena, maní y arroz, como fuente para la producción de celulosa microfibrilada para su empleo como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica plástica.

DESCRIPCIÓN

Aislamiento de celulosa

Cascarillas de avena, maní y arroz molidas fueron tratados químicamente para eliminar los componentes no celulósicos. Secuencialmente diferentes tratamientos se llevaron a cabo:

- 1) tratamiento alcalino (solución acuosa al 5% m/v de hidróxido de sodio, 50°C)
- 2) tratamiento oxidante (solución acuosa al 2% m/v de peróxido de hidrógeno, pH 11, 50°C)

Preparación de MFC

La celulosa aislada fue procesada como dispersión al 1% (m/m) en agua destilada usando un microfluidizador M-110P a 1500 bar.

Caracterización de la fibra

Después de cada tratamiento químico, las fibras se caracterizaron por:

Análisis de la composición. Método secuencial de fibra detergente neutro (FND), detergente ácido (FDA), lignina (ADL) de acuerdo con Goering y Van Soest. Cada componente de la pared celular se digiere en una etapa diferente de protocolo de tratamiento. Los componentes se determinan como:

- Fibra insoluble en detergente neutro libre de cenizas con alfa amilasa (NDF) (*)
- Fibra insoluble en detergente ácido libre de cenizas (ADF) (**)
- La lignina en detergente ácido libre de cenizas (ADL) (*)
- La hemicelulosa (NDF-ADF) (**)
- Celulosa (ADF-ADL) (**)

(*) Medido directamente

(**) Se determina indirectamente (por diferencia)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Se tomaron micrografías SEM de las fibras tratadas y no tratadas usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Gun FEI Quanta 250 FEG y de las MFC obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss NTS SUPRA 40

RESULTADOS

La composición de las fibras, determinada empleando el método secuencial comparativo, se muestran en las Figuras 1, 2 y 3 para cada etapa del tratamiento químico. Se observa un incremento en el contenido de celulosa luego de realizados los tratamientos hasta alcanzar entre 84-86% para las cascarillas de arroz y de

avena, y un 58% para las cascarillas de maní. Dadas las diferencias, no sólo en composición, sino en estructura y morfología de las cascarillas, los tratamientos químicos actúan con diferente eficiencia en la remoción de componentes no celulósicos.

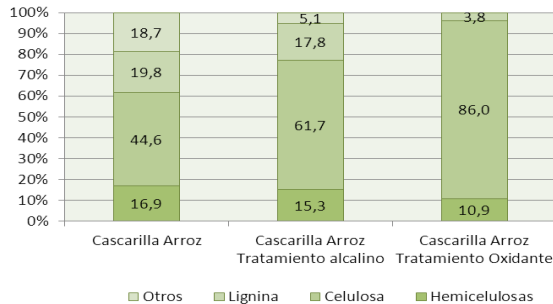


Figura 1. Composición de Cascarilla de Arroz en cada etapa del Tratamiento Químico.

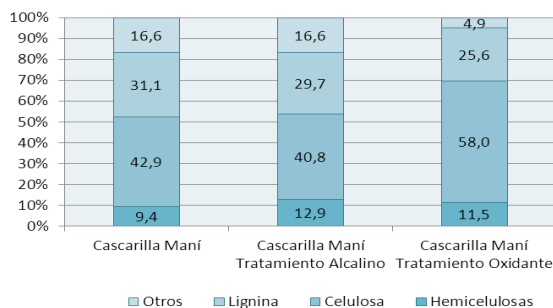


Figura 2. Composición de Cascarilla de Maní en cada etapa del Tratamiento Químico.

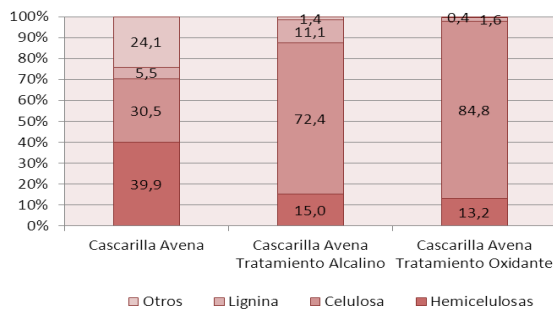


Figura 3. Composición de Cascarilla de Avena en cada etapa del Tratamiento Químico.

La remoción de componentes no celulósicos en cada etapa se verificó por análisis de micrografías SEM (no mostradas aquí). El efecto de microfibrilación de las fibras se puede notar durante el proceso como un aumento en la viscosidad de las suspensiones, y sin floculación perceptible durante su almacenamiento. Micrografías SEM (Figura 4) de MFC obtenida a partir de las diferentes fuentes muestran las estructuras microfibriladas alcanzadas. Los productos presentan una relación de aspecto mayor que la celulosa sin microfibrilar, presentando varios micrómetros de longitud y una distribución amplia de

diámetros de las microfibras, que varían entre 20 a 80 nm aproximadamente.

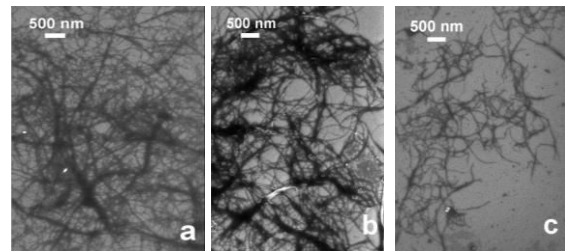


Figura 4. Micrografía SEM de MFC obtenida a partir de (a)Cascarilla de Maní, (b)Cascarilla de Arroz y (c)Cascarilla de Avena

CONCLUSIONES

Se logró aislar celulosa a partir de subproductos agrícolas como cáscaras de avena, arroz y maní aplicando tratamientos químicos. Los tratamientos químicos promovieron una remoción drástica de los componentes no celulósicos en el caso de las cascarillas de avena y arroz, superando el 80% de contenido de celulosa. A partir de las celulosas aisladas, se obtuvo celulosa microfibrilada (MFC).

La celulosa microfibrilada se presenta como un producto prometedor como refuerzo en la formulación de materiales compuestos poliméricos debido a la reducción de diámetro de la fibra y el consecuente aumento en su relación de aspecto largo / diámetro. La MFC obtenida por el método aquí descrito, podría conllevar a un aprovechamiento alternativo de este tipo de subproductos agrícolas con mayor valor agregado.

BIBLIOGRAFÍA

- Goering H.K. y Van Soest P.J., Forage fiber analysis (apparatus, reagents, procedures, and some applications) USDA Agricultural Research Service. Handbook number 379 (1970).
- Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J., Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications, *Chemical Reviews* 110 (6): 3479-3500 (2010)
- Herrick F.W., Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 37: 797-813 (1983).
- Siró I. y Plackett D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose* 17 (3): 459-494 (2010).
- Turbak A.F., Snyder F.W., y Sandberg K.R., Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 37: 815-827 (1983).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Lic G. Maxia de INTI-Mecánica por su asesoramiento en el análisis SEM, al Ing N. Apro de INTI-Cereales y Oleaginosas que amablemente donó las cáscaras de avena utilizados en este estudio, y a EWAR Argentina SA por la gentil donación de cascarillas de arroz. Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Europea dentro del 7º Programa Marco, Proyecto NMP.2011.2.3-1 PHBOTTLE, Subsidio No: 280.831