

Caracterización estructural y térmica de fibras de microcelulosa a partir de bagazo de coco

C. A. Trujillo Hernández^{1*}, J. Toribio Jiménez¹, A. L. Juárez López¹, A. Ortíz Sánchez², R. Rendón Villalobos³

¹Unidad de Ciencias de Desarrollo Regional, Doctorado en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma de Guerrero. Calle Pino s/n, Col. El Roble, C.P. 39640, Acapulco, Guerrero. México

²Universidad Autónoma del Estado de Morelos-Centro de Investigación en Biodiversidad y Conservación. Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa. C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos. México

³Instituto Politécnico Nacional-Centro de Desarrollo de Productos Bióticos. Calle Ceprobi # 8, Col. San Isidro. C.P. 62731, Yautepec, Morelos. México

*cesar-dark@hotmail.com

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

El bagazo de coco fue sometido a una modificación química utilizando H₂SO₄ al 30 % (p/v) y, el blanqueamiento se realizó con lavados con hipoclorito de sodio/ácido acético glacial (4:2 v/v). Con estos tratamientos se obtuvieron las microfibras de celulosa que fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, así como índice de cristalinidad. Las fotomicrografías mostraron la eliminación de las paredes lignocelulósicas, con fibras de celulosa separadas con diámetros que oscilan entre 4 y 29 µm. Las señales en 1605 y 1504 cm⁻¹ y, la presencia de un pico intenso en 3322 cm⁻¹ en el espectro Infrarrojo, indican una mayor disponibilidad de celulosa en el medio, dada la eliminación de la lignina. La cristalinidad relativa muestra que las microfibras de celulosa es un material amorfo, el cual es más degradable que un material cristalino.

Palabras clave: Fibra natural, cristalinidad, bagazo de coco.

Abstract

The coconut bagasse was subjected to chemical modification using H₂SO₄ (30%, w/v) and, bleaching was performed with washes with sodium hypochlorite/ glacial acetic acid (4:2 v/v). These treatments were obtained microfibrer cellulose which were characterized by Scanning Electron Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy as well crystallinity index. Photomicrographs showed the removal of lignocellulosic walls, with separated cellulose fibers ranging in size from 4 and 29 µm. The signs in 1605 and 1504 cm⁻¹ and the presence of an intense peak in 3322 cm⁻¹ in Infrared spectra, indicate a greater availability of cellulose in the medium, given the elimination of lignin. The relative crystallinity shows that the cellulose microfibrers is an amorphous material, which is more degradable than a crystalline material.

Key words: natural fiber, crystallinity, coconut bagasse.

Introducción

En el estado de Guerrero existe una producción de coco en aumento; sin embargo, se presenta un serio problema de acumulación de residuos de bagazo de coco, debido a las pocas alternativas de recuperación de este material provocando que sea eliminado por medios no convencionales como su incineración.

Por otro lado, los esfuerzos y exigencias por combatir los problemas de contaminación ambiental ocasionado principalmente por los materiales plásticos han propiciado la búsqueda de alternativas para la elaboración de nuevos materiales a partir de polímeros naturales, que sean amigables con el medio ambiente y que se comporten de manera similar a los materiales plásticos y así evitar su acumulación en el medio ambiente [Di Franco y col., 2004; Avena-Bustillos y col., 2006; González y col., 2016]. En este sentido, las investigaciones se han centrado en el uso de macromoléculas como carbohidratos, proteínas y fibras, para el desarrollo de envases

a base de estas macromoléculas ya que han demostrado tener las mismas propiedades para el almacenamiento en comparación con los envases no biodegradables comunes de polietileno, poliestireno y polipropileno.

Sin embargo, queda mucho por hacer en la elaboración de estos nuevos materiales dado que a pesar de la larga variedad de aplicaciones que estas poseen, siguen presentando deficiencias en lo que respecta a sus propiedades mecánicas y de permeabilidad. En este sentido, materiales lignocelulósicos se han probado para ser usados como carga en la producción de materiales termoplásticos a base de carbohidratos mejorando así las propiedades mecánicas de las películas [Martín y Soliva, 2001]. En este trabajo se busca el uso de fibras de celulosa, ya que, a pesar del amplio potencial de la celulosa, ésta no es aprovechada en su totalidad. En particular, estudiar fibras que provengan principalmente de residuos agrícolas, como el bagazo de coco, con la idea de hacer un aprovechamiento integral de los recursos y con la bondad de ser de bajo costo, fácil obtención y disponibilidad.

El desarrollo y caracterización de este material de refuerzo no tradicional, se ha vuelto una tarea importante para proveer biopolímeros con peculiar propiedad que pueden ser estudiados ya sea en su forma natural o modificado químicamente. El objetivo de este estudio fue obtener y modificar las fibras de celulosa con H_2SO_4 al 30 % para posteriormente caracterizarlas mediante estudios estructurales y térmicos, para así ayudar a sugerir su adecuada aplicación.

Metodología

Materiales

Se utilizó como materia prima el residuo del bagazo de coco que se obtuvo de un mercado local en Acapulco, Gro. Los reactivos usados en el laboratorio fueron: Agua destilada (CAS: 7732-18-5), Éter etílico (CAS: 60-29-7), Alcohol etílico (CAS: 64-17-5), Hidróxido de sodio (CAS: 1310-73-2), Alcohol metílico (CAS: 67-56-1), Ácido sulfúrico (CAS: 7664-93-9), Hipoclorito de sodio (CAS: 7681-52-9), Ácido acético glacial (CAS: 64-19-7).

Mercerización de las fibras del bagazo de coco

Se cortó el bagazo en fibras de 1-2 cm de longitud a las que se les realizó un lavado con agua destilada durante 10 min y con una agitación de 300 rpm a temperatura ambiente. Se filtró sobre un embudo con papel filtro. Las muestras se secaron en una estufa a 60 °C durante 24 horas. El proceso de mercerización se realizó siguiendo la técnica de Morales y col. [2001]. A las fibras se les agregó 10 mL de una solución acuosa de NaOH al 40% y 90 mL de agua destilada, así como 400 mL de metanol, todo esto con la finalidad de solubilizar los residuos no eliminados durante el pretratamiento. La solución se mantuvo en agitación mecánica usando un termoagitador (CIVEQ®) durante 4 h a 300 rpm, finalizando el proceso con un lavado con etanol/agua (50:50 v/v) para finalmente secar las fibras durante 24 h a 60 °C.

Modificación química del bagazo de coco

Se siguió la metodología de hidrólisis ácida descrita por Morán y Álvarez [2008], con algunas modificaciones principalmente en la reducción de la cantidad de H_2SO_4 y aumentando la temperatura y tiempo de agitación. Para esto se utilizó 300mL de una solución de H_2SO_4 al 30 % (p/p), con la finalidad de obtener fibras más pequeñas, con respecto a su tamaño original. La solución se llevó a agitación (300 rpm) durante 4 h hasta alcanzar 90 °C. Las fibras se lavarán con etanol/agua (50:50 v/v) y serán secadas a 60 °C durante 24 h. La modificación alcalina se realizó de acuerdo con la metodología de Cataño [2009], con el fin de eliminar la mayor cantidad de pectinas remanentes y hemicelulosas. Las fibras fueron tratadas con 200 mL de NaOH al 17.5 % y puestas en agitación a 300 rpm durante 6. Las fibras se neutralizarán empleando HCl (1 N). La muestra se filtró con papel filtro y secada a 60 °C durante 6 h.

Se realizaron modificaciones a la metodología para el blanqueamiento de las fibras [Browing, 1963], aumentando los lavados y concentración de hipoclorito de sodio/ácido acético glacial. Este proceso tuvo como finalidad, eliminar las impurezas por oxidación y, en donde el cloro, removerá a la lignina y ésta será eliminada por medio de los lavados. Las fibras secas se suspendieron en agua destilada a 70°C durante 1 y se agregó una solución de hipoclorito de sodio/ácido acético glacial (4:2 v/v). La solución se mantuvo en agitación durante 1 h a 70°C. Se realizó un choque térmico y éste terminará hasta que el producto interno alcance 10 °C. Se

efectuó un lavado con etanol/agua (50:50) y posteriormente se secaron a 60 °C por 18 h. Finalmente, se utilizó un equipo de ultrasonido Branson™ para así tener el material de microfibras de celulosa.

Caracterización de las fibras de celulosa

Para los análisis de microscopía electrónica de barrido ambiental se empleó un equipo Carl Zeiss™ EVO LS 10. Se colocaron las muestras en una placa de aluminio con cinta de carbono y se introdujo en el microscopio electrónico para hacer incidir un haz de electrones, el modo de operación fue al alto vacío. Se utilizó un detector de electrones secundarios, un voltaje de 20.00 kV y magnificaciones de 1000 y 500 X.

Los estudios de Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron utilizando un espectrómetro de infrarrojo Perkin-Elmer™ (Spectrum 100/100 N FT-IR). Los espectros fueron obtenidos por la acumulación de 50 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹, dentro del intervalo de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ en el modo de transmitancia.

La caracterización térmica se evaluó con un calorímetro diferencial de barrido, TA Instruments™ Modelo 2010, con precisión en temperatura de ± 0.05 °C. y con una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 40 mL/min. Las muestras fueron preparadas en cápsulas herméticas de aluminio colocando la microfibra (6.00 ± 0.50 mg) directamente en la cápsula. El experimento térmico se llevó a cabo utilizando una de rampa de calentamiento de 10 °C/ min desde 25 hasta 250 °C. El índice de cristalinidad se realizó partiendo de los datos de DSC y mediante la siguiente ecuación:

$$\% X_{cc} = \frac{\Delta H_m}{w * \Delta H'_m} \times 100\% \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde: ΔH_m representa la entalpía de fusión; w es el peso en fracción de la muestra y $\Delta H'_m$ es el valor de cristalinidad al 100% que tenga cada material.

Resultados y discusión

Microscopía electrónica de barrido

La estructura del bagazo nativo mostró un diámetro de ~347 μm (Figura 1a), así como una serie de aglomerados que son formados por la presencia de lignina. Sin embargo, conforme el bagazo es sometido a una serie de modificaciones químicas, se observa como inicia la separación de los filamentos celulósicos cuando se ha realizado la hidrólisis ácida (Figura 1b).

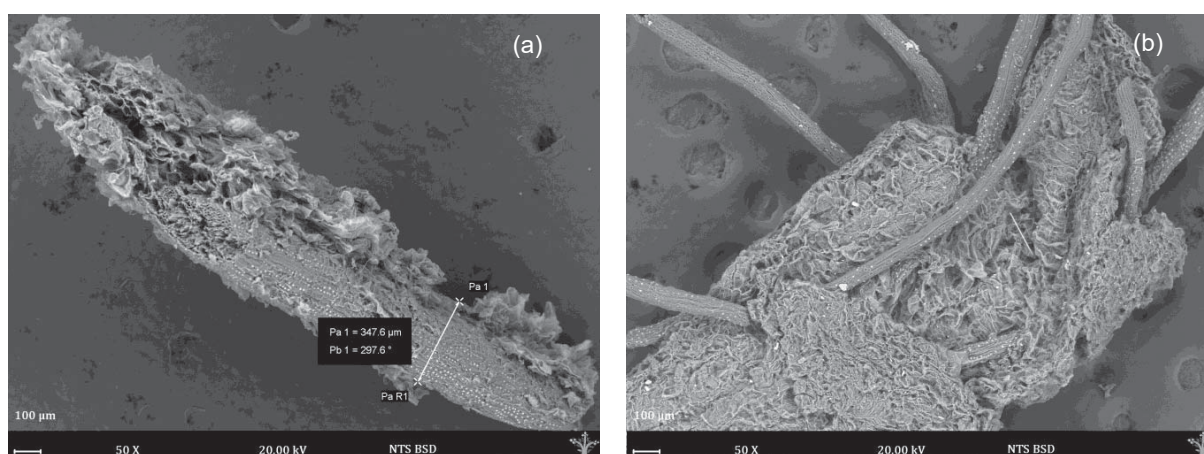


Figura 1. Micrografías del bagazo de coco: fibra nativa (a), fibra modificada por hidrólisis ácida (b). Magnificación 50 X.

Después del segundo tratamiento químico (modificación alcalina) y una vez que se ha realizado un blanqueamiento al material, se puede observar ya más definida la separación de las fibras de celulosa (Figura 2).

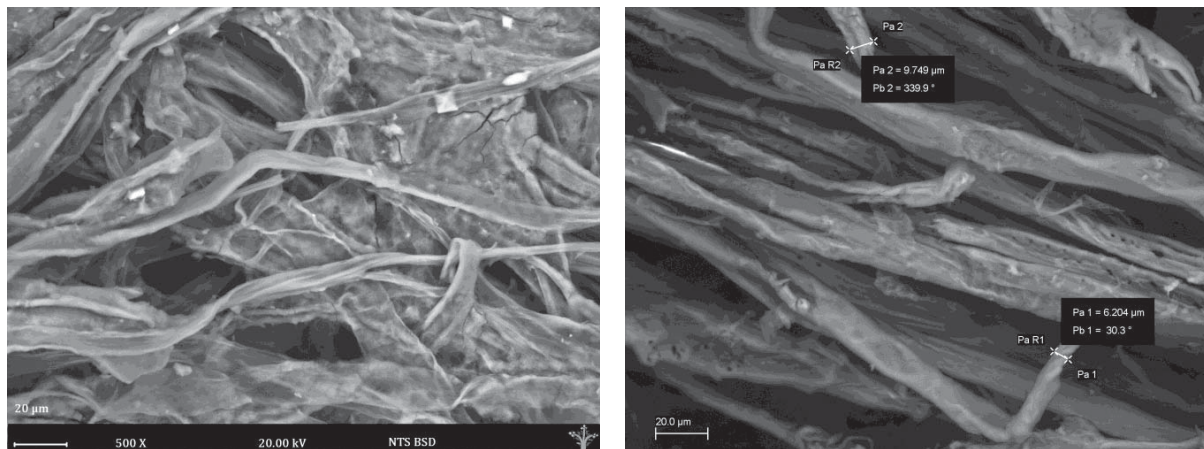


Figura 2. Micrografías del bagazo de coco al cual se le ha aplicado modificación alcalina. Magnificación 500 X.

La remoción de lignina producto de las modificaciones químicas, ha vuelto más disponible a las fibras de celulosa con lo cual, se puede mencionar que se está cumpliendo el objetivo de obtener fibras de celulosa y, en donde sus tamaños encontrados oscilan entre 4 y 14 μm .

Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Tanto la presencia como la remoción parcial de la lignina, es marcada en la señal de $1800 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3); puede observarse un pico intenso en 1605 cm^{-1} , región donde existe una tensión $\text{C}=\text{C}$ ubicado en el esqueleto aromático de la lignina. Esta señal tiende a disminuir conforme se le ha aplicado el tratamiento químico, así como la ausencia o disminución de intensidad en los picos en 1516 y 1443 cm^{-1} en la muestra que ha sido sometida a tratamiento químico [Reddy y col., 2005].

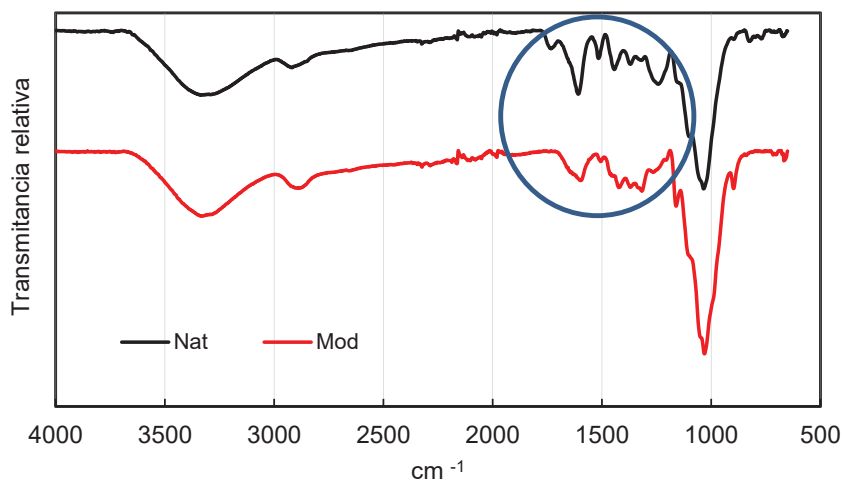


Figura 3. Espectros FTIR del bagazo de coco nativo y modificado químicamente.

Por otro lado, la señal observada en 1247 cm^{-1} que corresponde a C-O-C (aril-alquil-éter) ha desaparecido después del tratamiento químico, lo que sugiere la eliminación de la lignina [Sun y col., 2005]; así como el pico a 1731 cm^{-1} se relaciona con los enlaces C=O de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa y que también desaparecen por efecto de la modificación química.

De igual manera, aunque poco perceptible, la señal en 3332 cm^{-1} que está asociada al alargamiento de los O-H de los grupos hidroxilo disminuye su intensidad de 96.87 a 92.26 % en su transmitancia. Sin embargo, la señal en 2890 cm^{-1} , asociada al estiramiento asimétrico del grupo metileno (CH_2) en la muestra modificada, el pico es más intenso indicando la presencia de celulosa en mayor porcentaje dado por la eliminación parcial de la lignina.

Índice de cristalinidad

El porcentaje de cristalinidad del bagazo de coco (nativo y modificado químicamente), calculado a partir la técnica de DSC y la Ec 1, se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Índices de cristalinidad (%) calculados para el bagazo de coco nativo y aquel modificado químicamente.

Muestra	% cristalino	% amorfo
Nativo	74.71	25.29
Modificado	80.91	19.09

Valores similares de 82.83 y 83.57 % de cristalinidad ha sido reportado por García-García y col. [2013] para un bagazo nativo de caña de azúcar y pulpa de madera. Otros valores de cristalinidad en bagazos de Abacá, Yute y Lino (63, 64 y 63 %), han sido reportados por Barba-Pacheco [2002]; esta gran variación en valores de cristalinidad puede ser debido tanto la composición de la celulosa misma, así como por los diferentes métodos para determinar la cristalinidad.

La presencia de regiones amorfas en las fibras, permiten mejor penetración de reactivos químicos, por tanto, mayor reactividad. Sin embargo, debe tomarse también en cuenta la presencia de los poros (Figura 1 y 2), ya que estos pueden afectar el proceso de modificación química. Esta pérdida de zonas amorfas, como sucede en bagazo modificado, confirma la remoción de la lignina (principalmente amorfa) y, con el blanqueamiento aumenta la cristalinidad del bagazo lo que ratifica como las fibrillas ordenadas es una propiedad característica de las moléculas de celulosa.

Las zonas cristalinas son las responsables de la resistencia mecánica y las amorfas, están asociadas a la flexibilidad y elasticidad del material, por lo que estos resultados resultan interesantes ya que lo que se busca es utilizar las fibras de celulosa como refuerzo en materiales biodegradables, pero que al mismo tiempo permitan utilizar menos agentes químicos como son los plastificantes.

Trabajo a futuro

La producción de coco en el Estado de Guerrero es alta, por lo que el uso del bagazo de coco se podría implementar principalmente al desarrollar un proceso sustentable con bajo consumo de energía y bajos productos de desechos, en la obtención de fibras de microcelulosa que permitirán la elaboración de películas biodegradables que contribuyan al cuidado del medio ambiente.

Conclusiones

La modificación química permitió la obtención de las fibras de microcelulosa a partir de la modificación química del bagazo de coco. La estructura del bagazo nativo y el desprendimiento parcial de lignina después del tratamiento químico se pudo apreciar con la Microscopía Electrónica de Barrido y FTIR. La presencia de poros debe tomarse en cuenta en los posibles efectos sobre el proceso de modificación química del bagazo de coco.

La cristalinidad de las fibras de microcelulosa muestra un material con propiedades de resistencia y flexibilidad, que sería de bastante utilidad en elaboración de materiales biodegradables.

Agradecimientos

Deseamos agradecer el apoyo financiero del Proyecto SIP20170809 de la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (SIP-IPN), a la Comisión de Operación y Fomento de las Actividades Académicas del IPN (COFAA-IPN) y al CONACyT por el apoyo brindado por medio de Beca Mixta de estancia Nacional.

Referencias

1. Avena-Bustillos, R-J.; Olsen, C-W.; Olson, D-A.; Chiou, B.; Yee, E. and Bechtel, P-J. (2006). Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. *J. Food Sci.* **(71)** 202-207.
2. Barba-Pacheco, C. (2002). Síntesis de carboximetilcelulosa CMC) a partir de pastas de plantas anuales. *Tesis Doctoral*. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, España.
3. Browing, B-L. (1963). The composition and chemical reactions of wood. In: *The chemistry of wood*. Interscience, New York. 57-101pp.
4. Cataño, E-H. (2009). Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales. *Tesis de Licenciatura*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
5. Di Franco, C-R.; Cyras, V-P.; Busalmen, J-P.; Ruseckaitea, R-A. and Vásquez, A. (2004). Degradation of polycaprolactone/Starch blends and composites with sisal fiber. *Polym. Degrad. Stabil.* **(86)** 95-103.
6. García-García, L.; Bordallo-López, E.; Dopico-Ramírez, D. and Cordero-Fernández, D. (2013). Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar. *ICIDCA.* **(47)** 57-63.
7. González, S.; Medina, C.; Famá, L. and Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as cross-linking agent. *Carbohydr. Polym.* **(138)** 66-74.
8. Martín-Belloso, O. y Soliva, F. R-C. (2001) Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles. *Alimentaria: Rev. Tecnología e higiene de los alimentos.* **(325)** 29-38.
9. Morales, A.; Victoria, D.; Ponce, M. y Lozano, T. (2001). Materiales reforzados de poliolefinas recicladas y nanofibras de celulosa de henequén. *Rev.Iberoam. Polímeros.* **(12)** 255-267.
10. Morán, J. y Álvarez, V. (2008). Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal. *Asociación Argentina de Materiales.* **(15)** 149-159.
11. Reddy, N. and Yang, Y. (2005). Structure and properties of high quality natural cellulose fiber from cornstalks. *Polymer.* **(46)** 5494–5500.
12. Sun, X-F.; Xu, F.; Sun, R-C.; Fowler, P. and Baird, M-S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carboh. Res.* (340) 97-106.