

Obtención y caracterización estructural de celulosa extraída de endocarpio fibroso de mango (*Mangifera indica* L.)

M.A. Lorenzo-Santiago^{1*}, J.R. Rendón-Villalobos², E. García-Hernández³, A.L. Juárez-López¹ y C.A. Trujillo-Hernández¹

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

²Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN, Calle Ceprobi número 8, Col. San Isidro. C.P. 62731, Yautepec, Morelos, México

³Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Postgrado e investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Tecnológico número 27. C.P. 62780, Zacatepec, Morelos, México

*mlorsantiago@gmail.com

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

La obtención de celulosa a partir de residuo fibroso de mango fue caracterizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) y por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados FTIR indicaron la remoción de la lignina, esencialmente por la ausencia de los picos en la región 1700 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} en el espectro de IR. Estas señales indican una mayor disponibilidad de celulosa en el medio

Con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental se pudieron apreciar las paredes celulósicas que se encuentran uniendo las microfibrillas y con el análisis de microscopias se realizó una comparación del proceso ácido-alcalino y su efectividad en la remoción de la lignina.

El endocarpio fibroso de mango fue tratado en un medio ácido-base. Se realizó una modificación alcalina utilizando NaOH al 2% (p/v), el blanqueamiento fue en una proporción 1:20 en una solución compuesta por H_2O_2 (v/v) y NaOH al 4% (p/v) y, la modificación ácida se realizó utilizando una concentración de H_2SO_4 al 52% (p/p) y para finalizar se realizó una ultrasonificación térmica para homogenizar el tamaño de las fibras obtenidas.

Palabras clave: celulosa, mango, residuos, endocarpio

Abstract

The preparation and characterization of cellulose from fibrous residue mango was performed by Environmental Scanning Electron Microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy.

The results obtained by FTIR indicated the removal of lignin, essentially by the absence of peaks in the region 1700 cm^{-1} and 2919 cm^{-1} in the IR spectrum. These signals indicating the availability of cellulose in the medium, indicating the removal of lignin and with the Environmental Scanning Electron Microscope they are able to appreciate the cellulose walls that are joining the fibrils in the native bagasse and analysis microscopies a comparison of acid-base process and its effectiveness in removing lignin was performed.

The fibrous endocarp mango was treated in a medium acid-base. Alkaline modification was performed using 2% NaOH (w / v), whitening was a 1:20 ratio in a solution composed H_2O_2 (v / v) and 4% NaOH (w / v) and the acid modification it was performed using a concentration of 52% H_2SO_4 (w / w) and finally a thermal ultrasonication was performed to homogenize the size of the fibers obtained.

Key words: cellulose, mango, waste, endocarpio

Introducción

La contaminación por residuos plásticos ha evolucionado hasta convertirse en una amenaza para los ecosistemas. La corriente continua de contaminantes plásticos se mantiene a través de dos medios: el primero por vertimiento de manera ilegal o inadecuada y, el segundo por un mal manejo y falta de disposición final (Webb *et al.*, 2012).

Dentro de la caracterización y clasificación de los RSU, los plásticos representan el 10.9 % del volumen total de residuos sólidos generados a nivel nacional, es decir, de los 41 millones de ton de RSU que se generan al año, 4, 469, 000 ton son plásticos, de los cuales tan sólo se recicla el 1.2 %, quedando sin tratamiento de reciclaje y sin una disposición final adecuada aproximadamente 4, 415, 372 ton al año, que se alojan en los ecosistemas (SEMARNAT, 2012).

En los últimos años se han buscado formas de controlar y disminuir la contaminación ocasionada por los desechos plásticos, una de las alternativas más utilizadas en el mundo es el reciclaje. Sin embargo, este método convencional no es suficiente para disminuir los grandes volúmenes que se producen cada año (Castellón, 2010). Otra alternativa que se ha propuesto, es el uso de polímeros (naturales y sintéticos) adicionados con sustancias pro-oxidantes que degraden más rápidamente que los plásticos convencionales, que sean más susceptibles a la acción enzimática y fallas mecánicas (Ojeda *et al.*, 2009; O'Brine y Thompson, 2010; Buckley *et al.*, 2011).

De acuerdo con la FUNAM (2010), este tipo de empaques no beneficia al ambiente sino a las empresas que fabrican los aditivos y a los comercios, además que interrumpen el compostaje de residuos orgánicos y favorecen un mayor uso de bolsas plásticas en lugar de reducirlo.

Conscientes de los impactos ambientales que producen los polímeros sintéticos, se ha dirigido la atención para investigar diferentes biopolímeros que gradualmente reemplacen a los polímeros sintéticos por materiales biodegradables, tanto a nivel agrícola e industrial como biotecnológico (Moya, 2001), entre ellos se pueden mencionar celulosas, almidones, pectinas, quitosano, entre otros.

Los plásticos denominados biodegradables tienen como objetivo disminuir el impacto ambiental mediante una degradación más rápida, que les permita reincorporarse a la naturaleza en menor tiempo que los materiales convencionales (Ruiz *et al.*, 2013), además poseen una matriz polimérica obtenida principalmente por residuos orgánicos, por lo general fibras celulósicas y almidones. Dado que la matriz polimérica es biodegradable, el material compuesto como parte integral también se espera que sea biodegradable (Mohanty *et al.*, 2000).

México se encuentra dentro de los primeros lugares en producción de mango a nivel mundial, generando 1, 451, 890 ton en el 2014, de los cuales Guerrero aportó un poco más del 20 % del total, siendo el estado con mayor producción a nivel nacional seguido de Nayarit, Sinaloa, Chiapas, Oaxaca, Michoacán y Veracruz (SAGARPA-SIAP, 2015).

El mango es considerado como una excelente fuente de vitaminas, azúcares fermentables, fibra dietética, almidón, pectina y celulosa (Giraldo *et al.*, 2007; Simao *et al.*, 2008; Sothornvit y Rodsamran, 2008; Serna-Cock y Torres-León, 2015). A diferencia de otras materias primas, el mango tiene la característica de tener más de un biopolímero que puede ser utilizado en la elaboración de plásticos biodegradables. Sin embargo, su uso como producto comercial solo se basa en el aprovechamiento de la pulpa dejando fuera el aprovechamiento integral del fruto.

Dentro del mango podemos obtener celulosa del endocarpio fibroso, este polímero natural es el más abundante en el mundo, renovable, biodegradable y es un ejemplo clásico de biopolímero de refuerzo en matrices poliméricas (Azizi *et al.*, 2005). El objetivo de este trabajo es estandarizar el método de extracción de celulosa a partir de los residuos fibrosos de mango y así darle un valor agregado a un residuo que comúnmente es incinerados, sepultados y/o rociados con plaguicidas para evitar la presencia de plagas después de la recolecta.

Metodología

Materiales

La materia prima se obtuvo de huertos de mango ataulfo del municipio de Acapulco de Juárez, en el estado de Guerrero, México. Los reactivos utilizados para la extracción fueron: Hidróxido de sodio (CAS 1310-73-2), ácido sulfúrico (CAS 7664-93-9), Peróxido de hidrógeno (CAS 7722-84-1) y agua destilada (CAS 7732-18-5).

Pre-tratamiento de fibrillas de mango

La semilla de mango fue secada a 40°C durante 24 h, una vez seca, se cortaron en pequeñas tiras de 1 cm aproximadamente, se pesaron 50 gr y se hidrataron en agua destilada durante dos horas con agitación a temperatura ambiente, posteriormente se metieron a una estufa de flujo continuo a 40°C durante 24h (Salgado-Delgado *et al.*, 2010).

Tratamiento con solución alcalina

Se preparó NaOH al 2%(p/v) para que las fibras se hidrataran en una relación 1:20 (fibra: solución). La solución se mantuvo en agitación a 80 °C durante dos horas, una vez concluido el tiempo, las fibras se lavaron con agua destilada y se secaron a 40°C durante 24 h. Las fibras secas pasan a un proceso de molienda en un molino para semillas de café marca KRUPS modelo GX410011, en intervalos de 3 min con 1 min de descanso durante 15 min, una vez que concluyó la molienda, se almacenaron en bolsa hermética (Cordeiro *et al.*, 2014).

Blanqueamiento

Las fibras se blanquearon en una proporción 1:20 (fibra: solución) en una solución compuesta por H₂O₂ (v/v) y NaOH al 4% (p/v), se agitaron durante dos horas a 50 °C. Después del tratamiento, las fibras se lavaron con agua destilada y se secaron a 40°C durante 24 h (Orts *et al.*, 2005).

Hidrólisis ácida

Las fibras fueron sometidas a hidrólisis ácida con ácido sulfúrico al 52% (p/p) en una relación 1:20 (fibra: solución), se mantuvieron en agitación durante dos horas a 45 °C, después de la hidrólisis, la reacción se detuvo realizando un choque térmico utilizando un recipiente con agua destilada con hielo a una temperatura 10 °C (Cordeiro *et al.*, 2014).

Obtención de celulosa por ultrasonicación

Después de la hidrólisis ácida, la muestra se sometió a ultrasonicación durante 5 min a una potencia de 99 W, utilizando un ultrasonicador Branson 2510TM ultrasonic cleaner, posteriormente se centrifugó a 6300 x g a 4°C durante 15 min. Las fibras se secaron a 40 °C durante 24 h (Cordeiro *et al.*, 2014).

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de infrarrojo Perkin-Elmer (Spectrum 100/100 N FT-IR), siguiendo la metodología de Xu *et al.* (2004), a la cual se le hicieron algunas modificaciones, específicamente en lo que respecta a la resolución y número de barridos. La región de infrarrojo estuvo en un intervalo de 4000- 650cm⁻¹ en el modo de transmitancia, con una resolución de 16 cm⁻¹ y 8 barridos.

Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM)

Las muestras de celulosa se espolvorearon sobre una cinta conductora de carbono de doble adhesión, la cual se fijó previamente en un soporte de aluminio del microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 Ambiental. Posteriormente, se observaron al microscopio electrónico a un voltaje de 2.5 kV, a temperatura ambiente, con una resolución de 3-10 nm y se tomaron las micrografías a 150 y 330 aumentos (Rendón-Villalobos *et al.*, 2010).

Resultados y discusión

Extracción de celulosa del endocarpio fibroso de mango

Durante el tratamiento alcalino el endocarpio fibroso perdió coloración y firmeza, por efecto del NaOH y el incremento de temperatura (Figura 1a). Después del blanqueamiento, las fibras son totalmente blancas por el arrastre de la lignina provocado por el peróxido de hidrógeno (Figura 1b). Al finalizar la modificación ácida se puede apreciar una pasta blanca (Figura 1c), que con ayuda de la ultrasonificación se redujo el tamaño de partículas.

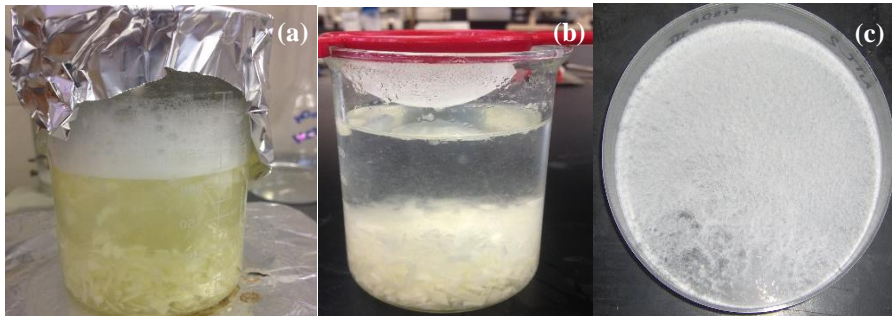


Figura 1. Tratamiento alcalino (a), blanqueamiento (b) y (c) ultrasonificación

Caracterización estructural de celulosa (FTIR)

La presencia de los grupos metoxilo ($\text{CH}_3\text{-O}-\phi$) se muestra en el pico de 1700 cm^{-1} . Basándose en lo reportado por Reddy *et al.* (2005), estas señales desaparecen cuando las muestras son sometidas a tratamiento químico y la lignina ha sido eliminada en su totalidad.

El pico alrededor de 2919 cm^{-1} , según lo reportado por Espitia (2010), está asociada a la tensión C-H de los grupos alquil-alifático (H-C-H). El pico disminuye mediante los tratamientos, esto indica la eliminación de la lignina.

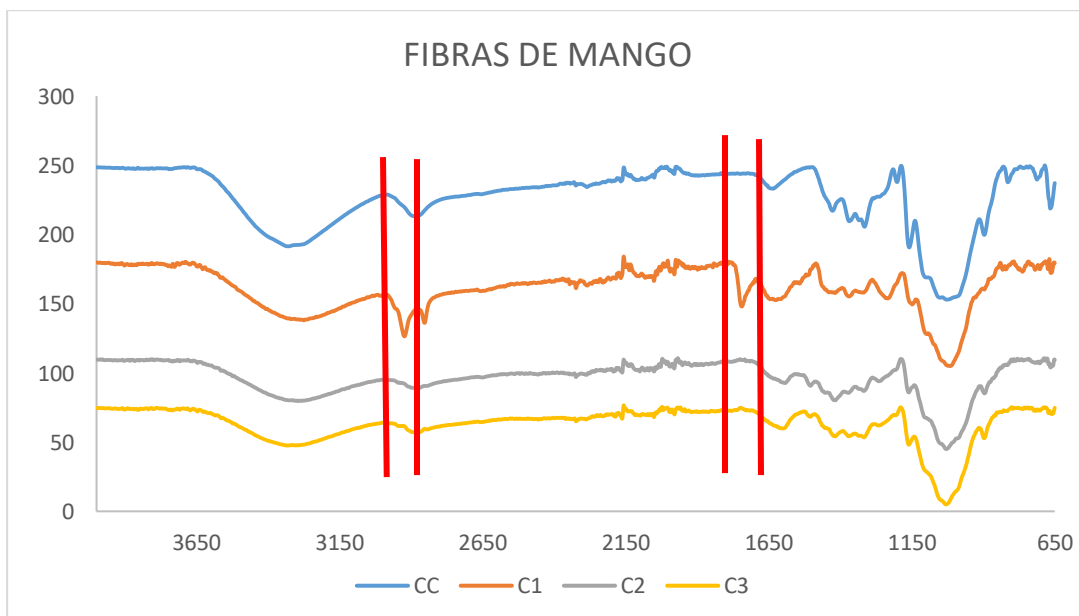


Figura 2.- Celulosa comercial (CC), Celulosa nativa (C1), Celulosa Alcalina (C2) y Celulosa con blanqueamiento (C3).

Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM)

La caracterización estructural por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM), mostró de forma más detallada la estructura de la fibrilla nativa, el tamaño y los conglomerados que se forman gracias a la lignina.

De la serie de micrografías se pudo observar que en promedio el diámetro de la fibra del endocarpio de mango (*Mangifera indica* L.) nativo oscila entre los 200 y 250 μm (Figura 3a).

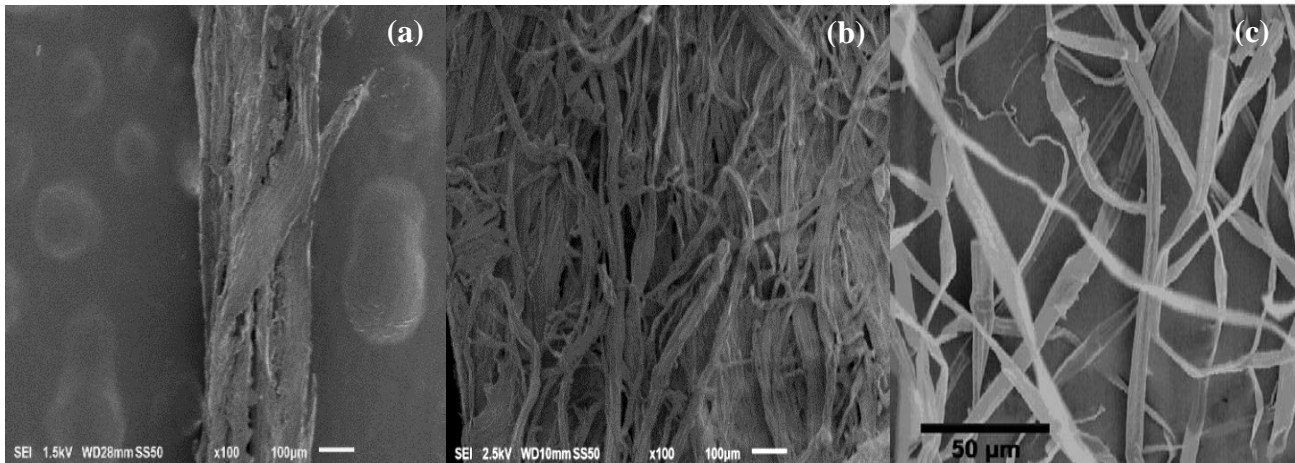


Figura 3. Fibra nativa (a), fibra modificada (b) y celulosa comercial (c).

Después de la modificación, se pueden apreciar fibrillas individuales que se han separado del seno de los filamentos celulósicos, en este procedimiento es más evidente la disminución en el grosor y tamaño de las microfibrillas (Figura 3b). Las fibrillas de celulosa están más disponibles debido a la eliminación de la lignina y las características que presenta son similares a la celulosa comercial (Figura 3c).

Trabajo a futuro

La obtención de la celulosa a partir de residuos de mango, permitirá trabajar con polimezclas que serán probadas en la producción de nuevos materiales que gradualmente sustituyan a los compuestos sintéticos causantes del alto grado de contaminación en todas las matrices ambientales.

Conclusiones

Se aislaron microfibras de celulosa a partir de endocarpio fibroso de mango (*Mangifera indica* L.) siguiendo un tratamiento ácido-alcalino y un tratamiento ultrasónico que ayudó a homogenizar el tamaño de las microfibras de celulosa.

El análisis FTIR demostró la eliminación de la lignina, los picos específicos del compuesto desaparecieron, indicando la presencia de celulosa libre.

La caracterización estructural de las fibrillas por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM), mostró de forma más detallada la estructura del endocarpio fibroso del mango nativo y el desprendimiento de lignina durante y después de la modificación química y se aprecia una similitud entre las fibras que se obtuvieron y las microfibrillas comerciales.

Referencias

1. Azizi Samir, MAS., Alloin, F., Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 37,4313-4313.
2. Buckley, J. (2011). *Mechanical Properties and Degradation of Commercial Biodegradable Plastic Bags* (Tesis Doctoral). Worcester Polytechnic Institute, USA.
3. Castellón, H. (2010). Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables:¿ cuál es el camino?. *Servicios Técnicos Corporación Americana de Resinas. CORAMER, CA*.
4. Cordeiro, E., Nunes, Y. L., Mattos, A. L., Rosa, M. F., de sá M Sousa Filho, M., & Ito, E. N. (2014). Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds. *In Macromolecular Symposia*, 344(1), 39-54.
5. Fundación para la defensa del Ambiente. FUNAM. 2010. www.funam.org.ar.
6. Giraldo, L. M., Correa, H. M., Gutiérrez, J. B. y Castano, C. C. (2007). Aprovechamiento del residuo agroindustrial del mango común (*Mangifera indica* L.) en la obtención de azúcares fermentables. *Ingeniería y Ciencia-ing.*, 3(6), 41-62.
7. Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibras, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
8. Moya, M. (2001). Producción y aprovechamiento de desechos agroindustriales en América Latina. *Development of Environmentally Compatible Polymers from Biowaste*. 76-79, 82-85.
9. O'Brine T. y Thompson R. C. (2010). Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Elsevier*. 60 (1), 2279–2283.
10. Ojeda, T. F., Dalmolin, E., Forte, M. M., Jacques, R. J., Bento, F. M. y Camargo, F. A. (2009). Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer degradation and stability*, 94(6), 965-970.
11. Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., & Revol, J. F. (2005). Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(4), 301-306.
12. Ruiz, M., Pastor, K. y Acevedo, A. (2013). Biodegradabilidad de Artículos Desechables en un Sistema de Composta con Lombriz. *Información tecnológica*, 24(2), 47-56.
13. SAGARPA-SIAP Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. (2015). Centro de Información Agropecuaria y Pesquera Estadísticas de la producción agrícola en México, México. D.F. <http://www.siap.gob.mx/index>. (fecha de consulta en línea: 21 de julio de 2015).
14. Serna-Cock, L. y Torres-León, C. (2015). Agro industrial potential of peels of mango (*Mangifera indica*) Keitt and Tommy Atkins. *Acta Agronómica*, 64(2), 110-115.
15. SEMARNAT - Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambiental. Indicadores clave y de desempeño ambiental. Capítulo7.[Enlínea:http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/07_residuos/cap7_1.html].
16. Simao, R. A., Silva, A. P. F. B., Peroni, F. H. G., do Nascimento, J. R. O., Louro, R. P., Lajolo, F. M. y Cordenunsi, B. R. (2008). Mango starch degradation. I. A microscopic view of the granule during ripening. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(16), 7410-7415.
17. Sothornvit, R. y Rodsamran, P. (2008). Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. *Postharvest Biology and Technology*, 47(3), 407-415.
18. Webb, H. K., Arnott, J., Crawford, R. J. y Ivanova, E. P. (2012). Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly (ethylene terephthalate). *Polymers*, 5(1), 1-18.