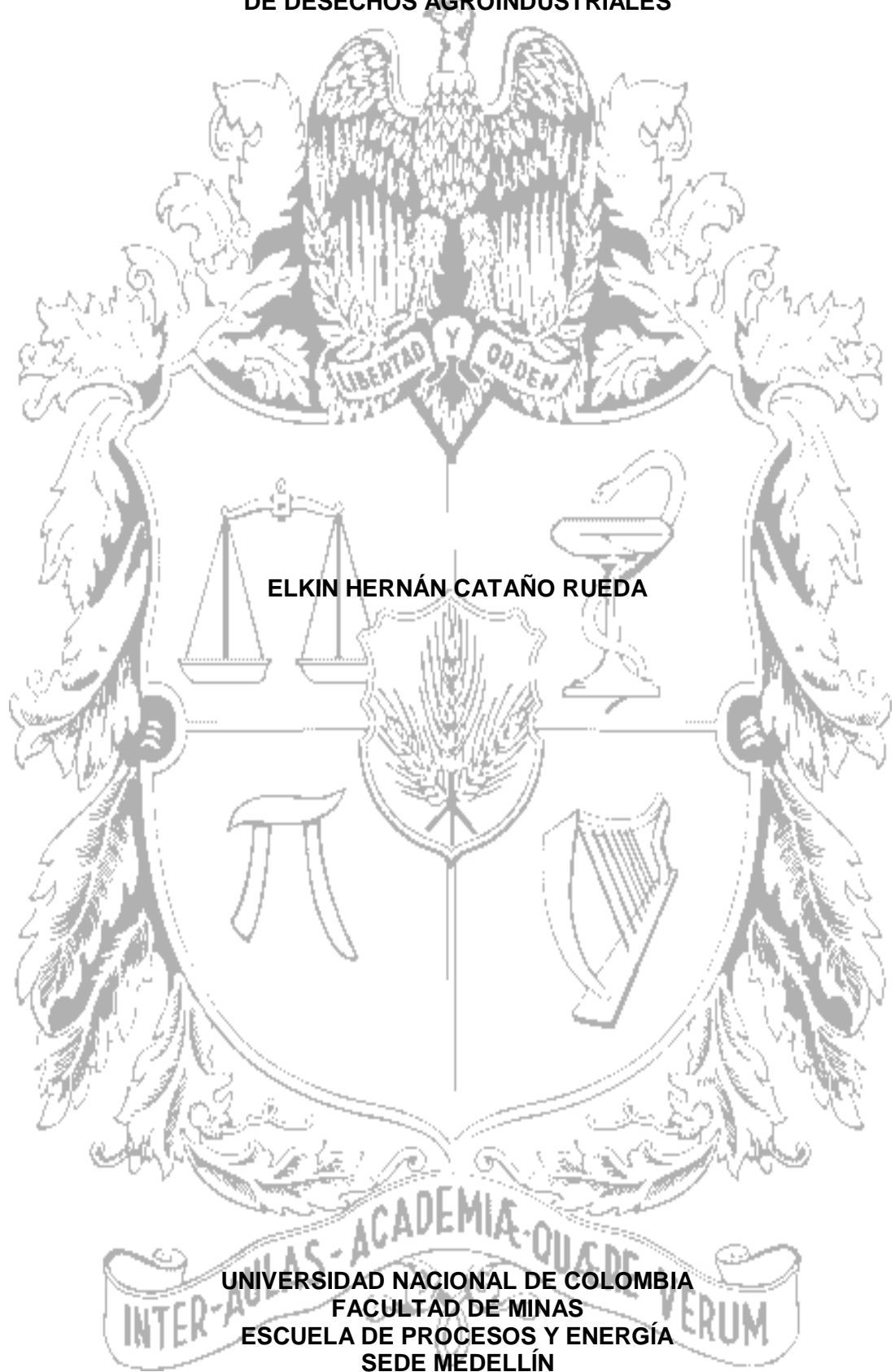


**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR
DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES**



ELKIN HERNÁN CATAÑO RUEDA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA
SEDE MEDELLÍN**

2009

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR
DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES**



ELKIN HERNÁN CATAÑO RUEDA

**Trabajo de grado presentado para optar al título de
Ingeniero de Químico**

**Directora
Elizabeth Pabón Gelves, Doctora en Química
Directora de la Escuela de Química
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Colombia
Sede Medellín**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA
SEDE MEDELLÍN
2009**

DEDICATORIA

Por la vida, la comprensión y el constante acompañamiento en este caminar arduo pero regocijante en el que los triunfos florecen del esfuerzo, no tengo mas que decir sino gracias...a mis padres Hernando Cataño y Laura Rueda.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Elizabeth Pabón por su oportuna y valiosa contribución en esta etapa de mi formación académica.

A Mauricio Espitia, estudiante de maestría, por su acompañamiento y amistad en este proceso formativo.

A mi gran amiga Melissa varón, por su incondicional apoyo en la consecución de mis logros académicos y personales.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| RESUMEN..... | 9 |
| ABSTRACT | 10 |
| INTRODUCCIÓN..... | 11 |
| 1. OBJETIVOS | 12 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 12 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 12 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 13 |
| 2.1 CONSTITUYENTES DE LAS FIBRAS..... | 13 |
| 2.1.1 Celulosa..... | 14 |
| 2.1.2 Hemicelulosa | 15 |
| 2.1.3 Lignina | 16 |
| 2.1.4 Pectinas..... | 16 |
| 2.1.5 Proteínas | 17 |
| 2.1.6 Extractivos | 17 |
| 2.2 LA CAÑA DE AZÚCAR COMO FUENTE DE PRODUCCIÓN DE CELULOSA | 17 |
| 2.2.1 Usos de la caña de azúcar..... | 18 |
| 2.2.2 Subproductos industriales derivados de la elaboración de azúcar y panela. | 18 |
| 3. METODOLOGÍA..... | 19 |
| 3.1 PRE-TRATAMIENTO DE LA MUESTRA | 19 |
| 3.2 TRATAMIENTO CON ÁCIDO ACÉTICO-ÁCIDO NÍTRICO..... | 20 |
| 3.3 TRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO | 20 |
| 3.4 TRATAMIENTO MECÁNICO | 20 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 21 |
| 4.1 ETAPAS DEL PROCEDIMIENTO | 21 |
| 4.1.1 Muestra inicial..... | 21 |
| 4.1.1.1 Análisis bromatológico | 21 |
| 4.1.2 Pre-tratamiento | 22 |
| 4.1.3 Tratamiento ácido | 22 |
| 4.1.4 Tratamiento básico | 22 |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS OBTENIDAS | 23 |
| 4.2.1 Termogravimetría (TGA)..... | 23 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido | 24 |
| 4.2.3 Espectroscopia IR | 25 |
| 4.2.4 Cristalografía de rayos X..... | 27 |
| 4.2.5 Análisis morfológico | 27 |
| 5. CONCLUSIONES | 29 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 30 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|---|------|
| Tabla 1 Análisis bromatológico..... | 19 |
| Tabla 2 Resultado del análisis bromatológico..... | 21 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|------|
| Figura 1 Pared celular vegetal..... | 13 |
| Figura 2 Microfibrillas de celulosa..... | 13 |
| Figura 3 Estructura de la celulosa..... | 14 |
| Figura 4 Estructura de la celulosa (anómero de glucosa en posición beta)..... | 15 |
| Figura 5 Estructura del almidón..... | 15 |
| Figura 6 Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de la celulosa..... | 15 |
| Figura 7 Estructura de la hemicelulosa..... | 16 |
| Figura 8 Bagazo sin tratar..... | 21 |
| Figura 9 Montaje del proceso de extracción Soxhlet..... | 22 |
| Figura 10 Tratamiento ácido antes de 20 min..... | 23 |
| Figura 11 Tratamiento ácido después de 30 min..... | 23 |
| Figura 12 Muestra obtenida después del tratamiento con hidróxido de sodio..... | 23 |
| Figura 13 Análisis termogravimétrico para una celulosa comercial..... | 24 |
| Figura 14 Análisis termogravimétrico para la celulosa obtenida..... | 24 |
| Figura 15 Análisis de calorimetría diferencia de barrido para una celulosa comercial..... | 25 |
| Figura 16 Análisis de calorimetría diferencia de barrido para la celulosa obtenida..... | 25 |
| Figura 17 Espectroscopia IR para una muestra tratada con solución alcalina..... | 26 |
| Figura 18 Espectroscopia IR para la muestra después del tratamiento ácido Y básico..... | 26 |
| Figura 19 Cristalografía de rayos X para la celulosa obtenida..... | 27 |
| Figura 20 Cristalografía de rayos X para la celulosa comercial..... | 27 |
| Figura 21 Microscopia electrónica de barrido para las fibras sin tratar..... | 27 |
| Figura 22 Microscopia electrónica de barrido para las fibras tratadas con ácido..... | 28 |
| Figura 23 Microscopia electrónica de barrido para las fibras tratadas con solución alcalina | 28 |

RESUMEN

En el presente trabajo se aislaron y caracterizaron fibras de celulosa a partir del bagazo de la caña de azúcar por medio de tratamientos químicos y mecánicos aplicados sobre dicho residuo agroindustrial. En primer lugar, se llevó a cabo una hidrólisis ácida con una solución de ácido acético-ácido nítrico donde se removió gran parte de la lignina y hemicelulosa presente en la muestra, y posteriormente se realizó un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio que permitió obtener la celulosa.

Finalmente, la muestra tratada químicamente se congeló en nitrógeno líquido y se sometió a impacto mecánico con el fin de individualizar las fibras de celulosa, que fueron caracterizadas textural y estructuralmente para valorar su capacidad en una eventual aplicación en el reforzamiento de compuestos termoplásticos.

PALABRAS CLAVES: Celulosa, bagazo de caña de azúcar, hidrólisis.

ABSTRACT

In the current work, fibers of cellulose were isolated and characterized from sugar cane residues through chemical and mechanical treatments applied to this kind of agro industrial residue. First, an acid hydrolysis took place with a solution acid acetic-acid nitric, where a big percentage of lignin and hemi-cellulose present in the sample was removed. Then an alkaline treatment with sodium hydroxide was carried out which let obtain cellulose.

Finally, the sample chemically treated was frozen in liquid nitrogen. A mechanic impact was applied in order to individualize the fibers of the cellulose, which were textual and structurally characterized with the purpose of valuing its capacity in an eventual implementation in the strengthening of thermoplastic compounds.

KEY WORDS: Cellulose, sugar cane residues, hydrolysis.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el polímero natural más abundante de la tierra, que gracias a su inherente rigidez, ha emergido como una importante fuente hacia la obtención de partículas que puedan ser empleadas en el reforzamiento de termoplásticos.

El bagazo de la caña de azúcar es un residuo que se genera en altas proporciones en la agroindustria, el cual contiene una cantidad apreciable de celulosa que puede ser separada de otras sustancias entre las cuales se encuentran principalmente la lignina y la hemicelulosa. De esta manera se estaría creando un producto de valor añadido a partir de una fuente de biomasa, lo que a la vez representa una valiosa alternativa comercial para las agroindustrias.

La fabricación, uso y eliminación de las fibras sintéticas tradicionales empleadas para el reforzamiento de termoplásticos (generalmente hechas de vidrio, carbón o fibras de aramida), generan bastantes problemas ambientales. Motivo por el cual se acentúa cada vez más el uso de fibras naturales, que poseen la ventaja de ser biodegradables, requieren un bajo aporte de energía para su producción, son menos abrasivas, presentan baja densidad y una alta resistencia específica.

En este sentido, resulta preciso estudiar un mecanismo idóneo para la obtención de dichas fibras a partir del bagazo de la caña de azúcar, seguido de una adecuada caracterización de las mismas, que nos permita valorar su capacidad en una eventual aplicación en el reforzamiento de compuestos termoplásticos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar nanofibras a partir del bagazo de la caña de azúcar de potencial aplicación en reforzamiento de termoplásticos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

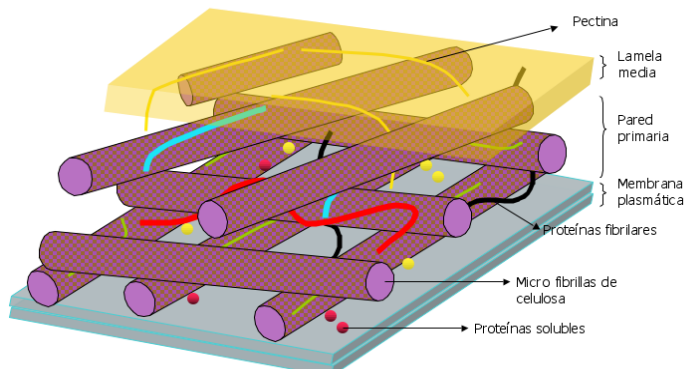
- Obtener nanofibras de celulosa por medio de tratamientos químicos y mecánicos realizados al bagazo de la caña de azúcar.
- Realizar la caracterización textural y estructural de las nanofibras obtenidas por técnicas como microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CONSTITUYENTES DE LAS FIBRAS

Los materiales vegetales están compuestos principalmente por: celulosa, hemicelulosa y lignina (figura 1). Ésta última, principalmente se encuentra en la pared primaria y capa intercelular y algo en la pared secundaria.

Figura 1. Pared celular vegetal

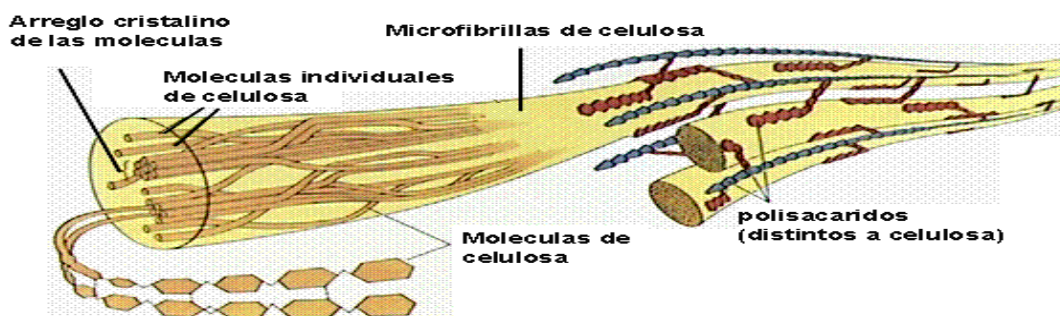


Fuente. Biochemistry & Molecular Biology of Plants (2000)

En general, puede decirse que la capa intercelular, que es la capa formada entre las paredes primarias vecinas de la celulosa, consiste, principalmente, de lignina y hemicelulosa, la pared secundaria de la celulosa con algo de hemicelulosa y pequeñas cantidades de lignina [Billmeyer, Text Book of Polymer Science].

Las cadenas celulósicas y hemicelulósicas se encuentran unidas entre sí en el seno de los filamentos celulósicos constituyentes de las fibrillas elementales mediante fuerzas atractivas internas a través de los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo de las macromoléculas de celulosa y las hemicelulosas (figura 2).

Figura 2. Microfibrillas de celulosa

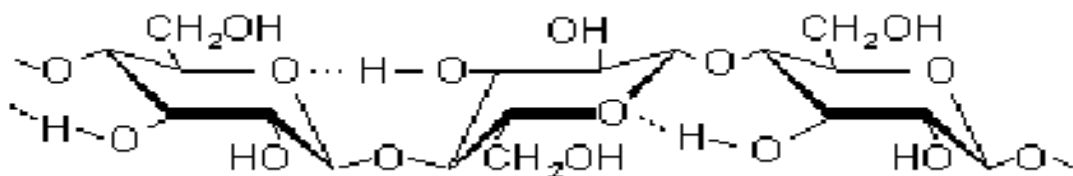


Fuente. Biochemistry & Molecular Biology of Plants (2000)

2.1.1 Celulosa. La celulosa está constituida por unidades repetitivas de glucosa de tipo D, con enlaces β 1-4 piranósido, (Figura 3) pudiendo establecerse puentes de hidrógeno en las posiciones 1 y 6 y aumentar así la resistencia [Takahashi et al., 1991].

Las cadenas lineales se polimerizan formando fibrillas, y éstas a su vez se polimerizan en microfibrillas (que se orientan en función del citoesqueleto) hasta dar una estructura rígida y cristalina.

Figura 3. Estructura de la celulosa



Fuente. Takahashi et al., 1991

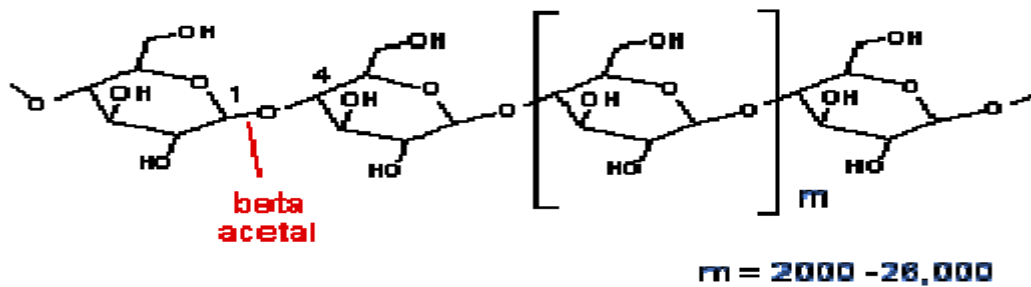
La celulosa es también un polímero de glucosa de características similares a la amilosa del almidón (la fracción no ramificada). Sin embargo, la celulosa es radicalmente diferente de la amilosa en muchas de sus propiedades claves:

- Es insoluble, retiene poco agua.
- Forma fibrillas rectas, a diferencia de las espirales que forma la amilosa.
- No se hidroliza con la maltasa.
- No es digestible por los mamíferos.

Todas estas diferencias respecto de la amilosa se deben a un único cambio químico: el anómero de glucosa que constituye la celulosa está en posición beta, a diferencia de lo que ocurre con la amilosa. Las consecuencias de este cambio se ven en las figuras 4 y 5.

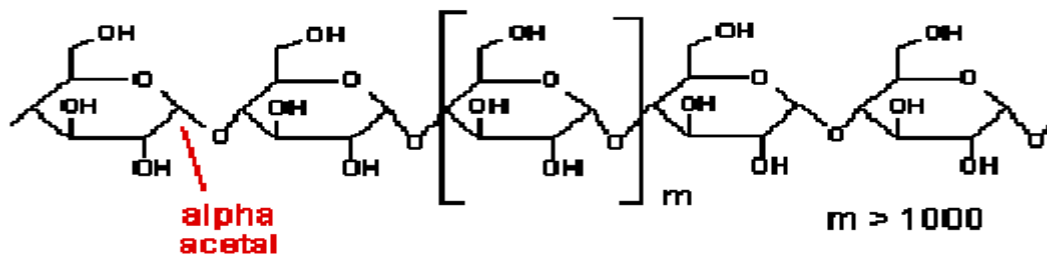
Este cambio resulta en una estructura mucho más compacta del polímero que le permite formar fibrillas estabilizadas por puentes de hidrógeno adicionales. La fibrillas, además pueden agruparse en fibras por enlaces electrostáticos intercatenarios, como se muestra en la figura 6.

Figura 4. Estructura de la celulosa (anómero de glucosa en posición beta)



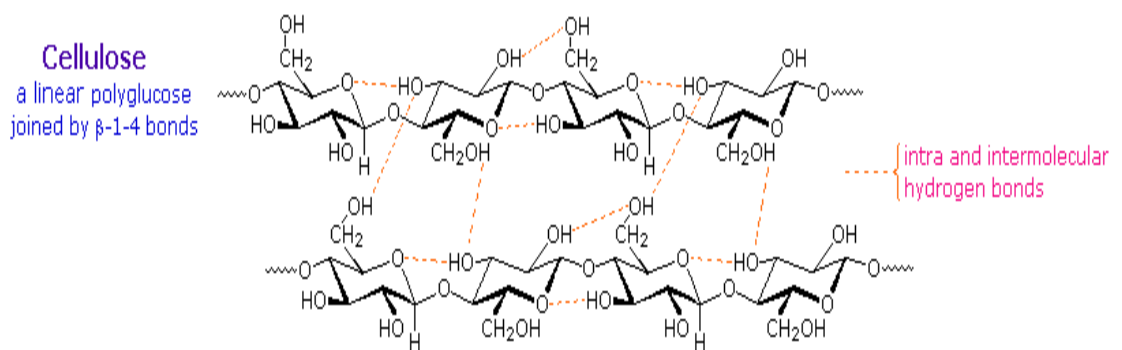
Fuente. Takahashi et al., 1991

Figura 5. Estructura del almidón



Fuente. Takahashi et al., 1991

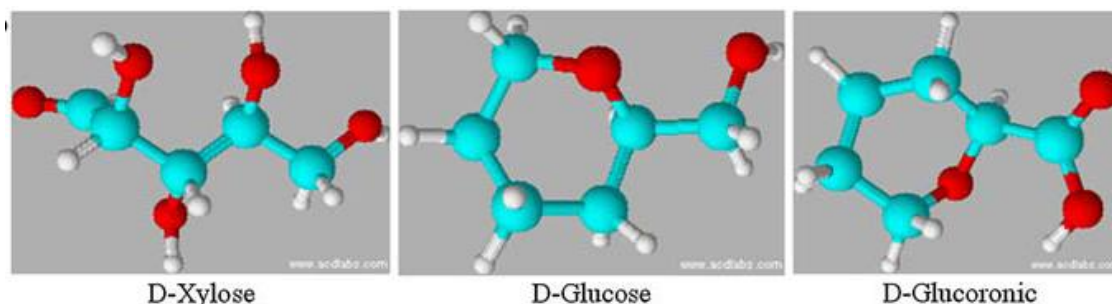
Figura 6. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares de la celulosa



Fuente. Takahashi et al., 1991

2.1.2 Hemicelulosa. Las hemicelulosas forman cadenas cortas y son polímeros heterogéneos que contienen tanto hexosas (azúcares de 6 carbonos como glucosa, manosa y galactosa) como pentosas (azúcares de 5 carbonos como xilosa y arabinosa). Dependiendo de la especie de la planta, éstos azúcares se asocian con ácidos urónicos formando estructuras poliméricas diversas, que pueden estar relacionadas cercanamente tanto con celulosa como con lignina. Los tres polímeros principales son los xilanos, los mananos y los arabinogalactanos [Olvera, 2003].

Figura 7. Estructura de la hemicelulosa



Fuente. Morán., et al 2008

2.1.3 Lignina. La lignina es un polímero constituido a base de unidades fenilpropánicas, el cual presenta diferencias estructurales básicas entre las ligninas de maderas de coníferas y las de especies frondosas. Las primeras contienen predominantemente unidades con esqueleto de guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. En cuanto a las segundas, contienen, junto a las unidades de guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 1:2, siendo, en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. En ambos casos las cadenas propánicas contienen, además de grupos alcohol, funciones aldehído y cetona, en menor proporción.

La unión entre las unidades básicas se realiza predominantemente a través de enlaces éter, alquil-arílicos, y en menor proporción por enlaces carbono-carbono alquil-arilo, siendo mucho menos abundantes las uniones de ambos tipos alquil-alquílicas y aril-arílicas.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores han venido sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler, en 1977, para la lignina tipo de maderas de coníferas. Sin embargo, Forss, en sus investigaciones sobre la lignina del abeto rojo, concluyen que se trata de un polímero ordenado, constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten.

En cuanto al grado de polimerización de la lignina en la madera, resulta difícil de establecer correctamente, dada la ruptura hidrolítica que inevitablemente acompaña a su extracción. Para la lignina de Bjorkman, se ha determinado un peso molecular promedio de 11.000, con lo que, considerando el correspondiente por unidad básica, que se sitúa en torno a 180, resulta un grado de polimerización de aproximadamente 60. Para ligninas de Brauns de pinabete se han encontrado pesos moleculares comprendidos entre 1.000 y 12.000 y para lignosulfonatos de lejías negras al bisulfito el intervalo es aún más amplio, con cifras que van desde 300 hasta 140.000 [Hillis, The Chemistry of Lignin].

2.1.4 Pectinas. La pectina es otro componente importante de las paredes celulares. Es un polisacárido no fibrilar, rico en ácido D galacturónico, heterogéneamente

ramificado y muy hidratado. Los componentes mayoritarios de la pectina son: los homogalacturanos (HGA) y ramnogalacturanos (RG I). La matriz de pectina determina la porosidad de la pared y proporciona cargas que modulan el pH de la pared [Olvera, 2003].

2.1.5 Proteínas. La pared celular vegetal también está compuesta por proteínas estructurales. Estas proteínas son ricas en uno o dos aminoácidos, tienen dominios con secuencias repetidas y están glicosiladas en mayor o menor grado. Para la mayoría de las proteínas estructurales de la pared vegetal, se ha propuesto que tienen estructura fibrilar y que se inmovilizan mediante enlace covalente entre ellas o con carbohidratos. Se sabe que estas proteínas se acumulan en la pared en diferentes etapas del desarrollo y en respuesta a diferentes producciones de nutrientes como la glucosidasa, enzimas relacionadas con el metabolismo de la pared como las xiloglucano-transferasas, peroxidases y lacasas, proteínas relacionadas con la defensa, proteínas de transporte, entre otras [Olvera, 2003].

2.1.6 Extractivos. Los extractivos son aquellas sustancias que se encuentran presentes en las diferentes fibras vegetales, pero que no son carbohidratos, tales como ácidos grasos, terpenos, fenoles y resinas. Muchos de estos compuestos son solubles en agua o disolventes orgánicos polares como metanol, etanol o acetona, por lo que se eliminan rápidamente en el proceso de extracción de celulosa [Olvera, 2003].

2.2 LA CAÑA DE AZÚCAR COMO FUENTE DE PRODUCCIÓN DE CELULOSA

La caña de azúcar es un cultivo de zonas tropicales o subtropicales del mundo. Requiere agua y suelos adecuados para crecer bien. Es una planta que asimila muy bien la radiación solar, teniendo una eficiencia cercana a 2% de conversión de la energía incidente en biomasa. Un cultivo eficiente puede producir 100 a 150 toneladas de caña por hectárea por año (con 14% a 17% de sacarosa, 14% a 16% de fibra y 2% de otros productos solubles). [Asocaña].

La producción mundial de caña de azúcar en 2005 fue de 1,267 millones de toneladas, siendo el principal productor Brasil con 34 % de la producción mundial, India 18 %, China 7 %, Pakistán 4 %, México 4 %, Tailandia 3%, Colombia 3%, otros países representan el 27% (FAO, 2005); para la India, Pakistán, Cuba y Turquía, representa la base fundamental de su economía.

El sector azucarero colombiano se encuentra ubicado en el valle geográfico del río Cauca, que abarca 33 municipios desde el norte del departamento del Cauca, la franja central del Valle del Cauca, hasta el sur del departamento de Risaralda. En esta región hay 200.000 hectáreas sembradas en caña para azúcar, de las cuales, de acuerdo con información de Cenicaña, el 25% corresponde a tierras propias de los ingenios y el restante 75% a más de 1,600 cultivadores de caña. Dichos cultivadores abastecen a los 13 ingenios de la región (Cabaña, Carmelita, Castilla, Incauca, Manuelita, Pichichí, Providencia, Ríopaila, Tumaco, María Luisa, Mayagüez, Risaralda y San carlos). [Asocaña]

2.2.1 Usos de la caña de azúcar. La Caña de Azúcar se utiliza preferentemente para la producción de azúcar, adicionalmente se puede utilizar como fuente de materias primas para una amplia gama de derivados, algunos de los cuales constituyen alternativas de sustitución de otros productos con impacto ecológico adverso (cemento, papel obtenido a partir de pulpa de madera, etc). Los residuales y subproductos de esta industria, especialmente los mostos de las destilerías contienen una gran cantidad de nutrientes orgánicos e inorgánicos que permiten su reciclaje en forma de abono, alimento animal, etc. En este sentido es importante señalar el empleo de la cachaza como fertilizante, las mieles finales y los jugos del proceso de producción de azúcar pueden emplearse para la producción de alcohol. Una pequeña parte la producción de caña de azúcar tiene fines de producción de piloncillo, el cual se obtiene de la concentración y evaporación libre del jugo de la caña, también es conocido como panela. El piloncillo tiene varios usos, como materia prima en la industria de la repostería, pastelería, y como endulzante en diversos alimentos y también se usa para la elaboración de alcohol y otros licores.

2.2.2 Subproductos industriales derivados de la elaboración de azúcar y panela.

Teniendo en cuenta el gran volumen de subproductos industriales derivados de la elaboración de azúcar y panela que se pueden aprovechar, su potencial aún está por constatar, ya que por cada tonelada de panela se obtiene una tonelada de subproductos [Pachón et al., 2005], tales como:

- **Cachaza:** Es un subproducto en forma de torta, de color verde oscuro, obtenido por la acción de la temperatura en el momento de la clarificación del jugo durante la elaboración de la panela. Constituye cerca del 3% del residuo de la caña.
- **Melote:** Se obtiene al deshidratar la cachaza. Representa de 25 a 34 Kg por cada 1000kg de caña que entran al trapiche. El melote tiene color café oscuro, consistencia pastosa, olor característico y alta densidad.
- **Bagazo:** Este se obtiene al extraer el jugo de la caña. El bagazo representa cerca del 25% de la cosecha de caña. El bagazo completo está integrado por tres componentes principales:
 - El recubrimiento, en el que se incluye la epidermis, la corteza y el periciclo.
 - Los mazos de fibra vascular, entre los que figuran las células conductoras de pared delgada asociadas con fibras de pared relativamente delgadas con estrecho lumen.
 - El tejido básico (parénquima) o médula, con mazos de fibra distribuidos irregularmente.

La composición química del bagazo de la caña de azúcar depende de la variedad y edad de la caña, con contenidos de celulosa entre 40 y 80 por ciento, hemicelulosa entre el 25 y 45 por ciento, y lignina entre el 5 y 25 por ciento.

3. METODOLOGÍA

Las muestras del bagazo de la caña de azúcar, se recolectaron en el sector panelero de Barbosa (Antioquia), localizado a 1300 msnm a 23°C; región dedicada al cultivo de la caña de azúcar. Las muestras se depositaron en bolsas plásticas a 5°C para evitar la proliferación de microorganismos que degradan el material.

Dichas muestras se caracterizaron por medio de un análisis bromatológico con el fin de determinar su contenido en celulosa, hemicelulosa, lignina y grasa. Las técnicas que se emplearon fueron las siguientes:

Tabla 1. Análisis bromatológico

| Análisis | Método de análisis |
|----------------------------|--|
| Fibra detergente ácido | Van Soest (Basado en AOAC 973.18 cap. 4, P.37) |
| Fibra en detergente neutro | Van Soest (AOAC 2002.04 Cap. 4, P. 38) |
| Grasa bruta | Extracción Soxhlet (Basado en NTC 668) |
| Lignina | Van Soest (KMNO ₄) |

3.1 PRE-TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

En primer lugar, el bagazo se cortó en fibras de 7-10 cm de longitud. Seguidamente las fibras se lavaron con abundante agua destilada y se secaron en un horno a 50°C hasta obtener un peso constante de éstas.

Con el objetivo de extraer su contenido graso, se pesaron 2.960 gramos de la fibra seca y se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet durante 6 horas empleando 240 ml de una solución tolueno-etanol (2:1, v/v) como disolvente. Una vez culminada la extracción, las fibras se lavaron con etanol (para retirar el tolueno remanente) y posteriormente con abundante agua destilada. Finalmente, las fibras fueron filtradas al vacío y posteriormente secadas en un horno a 50°C hasta obtener un peso constante.

3.2 TRATAMIENTO CON ÁCIDO ACÉTICO-ÁCIDO NÍTRICO

Después de llevada a cabo la extracción soxhlet, la fibra se trató con 400ml de una solución 80% ácido acético-65% ácido nítrico (10:1, v/v) dentro de un beaker con agitación magnética a 300rpm y a 120°C durante una hora. [SUN., et al]

Posteriormente, con el propósito de neutralizar las fibras, éstas se separaron del ácido por decantación y por medio de lavados sucesivos con agua destilada. Seguidamente, se adicionó NaOH hasta lograr un pH neutro, haciéndose necesario un lavado final con agua destilada para retirar la sal formada después de la neutralización con la base.

Por último, las fibras fueron filtradas al vacío, secadas y pesadas (hasta que se obtuvo un peso constante).

3.3 TRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO

Después de efectuado el procedimiento anterior, las fibras se trataron con 200ml de una solución de NaOH al 17.5 % dentro de un beaker a 300rpm y a temperatura ambiente durante seis horas. A continuación, las fibras se neutralizaron de manera similar a como se hizo después del tratamiento ácido pero esta vez empleando ácido para lograr la neutralidad.

Por último, se llevó a cabo una filtración al vacío y el secado de las fibras que fueron finalmente pesadas en una balanza analítica.

3.4 TRATAMIENTO MECÁNICO

Con el objeto de individualizar las microfibras de celulosa, la muestra tratada químicamente se congela en nitrógeno líquido y se somete a impacto mecánico en un molino planetario a 300 rpm por 2 horas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ETAPAS DEL PROCEDIMIENTO

4.1.1 Muestra inicial. El Bagazo de caña de azúcar que se empleó para la experimentación se muestra en la figura 8, donde se aprecian fibras de gran diámetro y longitud que fueron posteriormente cortadas hasta longitudes entre 7 y 10 cm.

Figura 8. Bagazo sin tratar



4.1.1.1 Análisis bromatológico.

Tabla 2. Resultado del análisis bromatológico

| Análisis | | Método de análisis |
|------------------------------|--------|--|
| Fibra detergente ácido % | 50.784 | Van Soest (Basado en AOAC 973.18 cap. 4, P.37) |
| Fibra en detergente neutro % | 73.683 | Van Soest (AOAC 2002.04 Cap. 4, P. 38) |
| Grasa bruta % | 0.504 | Extracción Soxhlet (Basado en NTC 668) |
| Lignina % | 8.061 | Van Soest (KMNO ₄) |

A partir del anterior análisis bromatológico se obtuvieron los siguientes contenidos en lignina, hemicelulosa, celulosa y grasa bruta:

% Lignina = 8.061 %

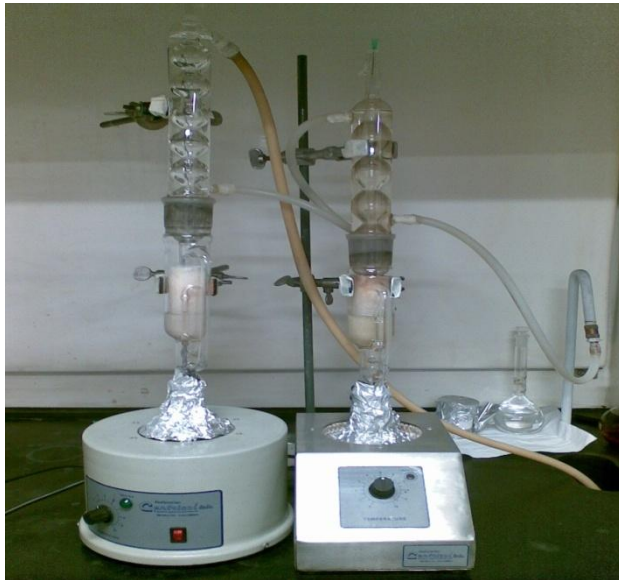
% Hemicelulosa = FDN - FDA= 73.683 - 50.784 = 22.899 %

% Celulosa = FDA - % Lignina = 50.784 - 8.061= 42.723%

% Grasa Bruta = 0.504 %

4.1.2 Pre-tratamiento. En la figura 9 se muestra el montaje donde se llevó a cabo la extracción Soxhlet, proceso en el cual se obtuvo una pérdida en masa de la muestra del 25%, asociada al contenido graso de la muestra.

Figura 9. Montaje del proceso de extracción Soxhlet



4.1.3 Tratamiento ácido. Al inicio del tratamiento ácido y hasta aproximadamente los primeros 20 minutos del proceso, la solución ácida tomó un color marrón y no se apreció una disolución significativa de las fibras; por lo que se dificultó la agitación del sistema. Posteriormente, a partir de los 30 minutos en adelante se observaron unas fibras mucho más pequeñas con respecto a su tamaño original, y consecuentemente se logró una agitación más efectiva (figuras 10 y 11).

4.1.4 Tratamiento básico. Una vez realizado el tratamiento básico, la mezcla se lavó sucesivamente con agua destilada y el color de la solución básica fue cambiando progresivamente desde un color marrón hasta alcanzar una apariencia transparente. Así pues, después de los procesos de filtrado y secado se obtuvo una muestra blanca en grumos tal y como se observa en la figura 12.

Figura 10. Tratamiento ácido antes de 20 min

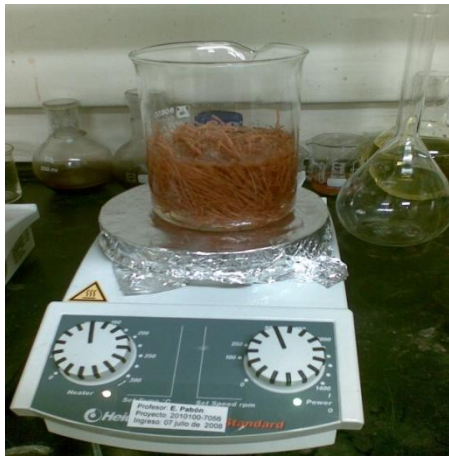


Figura 11. Tratamiento ácido después de 30 min



Figura 12. Muestra obtenida después del tratamiento con hidróxido de sodio

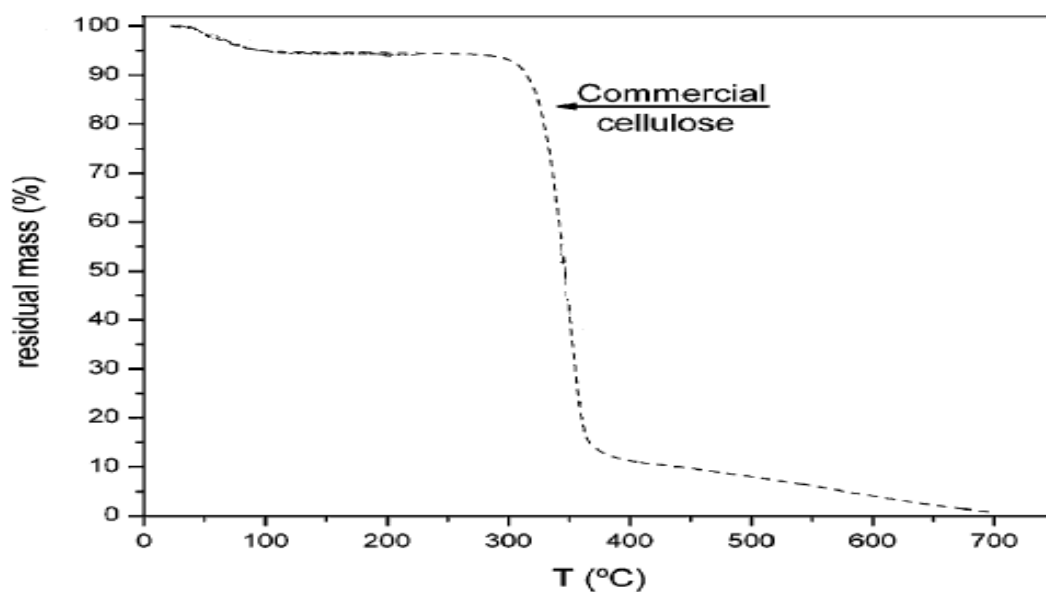


4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS OBTENIDAS

4.2.1 Termogravimetría (TGA). Al observar un análisis termogravimétrico realizado a una celulosa comercial, se aprecia una disminución de un 5 % en peso de la muestra a partir de 100° C, mientras que para la celulosa obtenida experimentalmente dicha disminución es del 10.58% y se presenta entre 80° C y 140° C, lo que revela el mayor porcentaje de humedad presente en la muestra experimental.

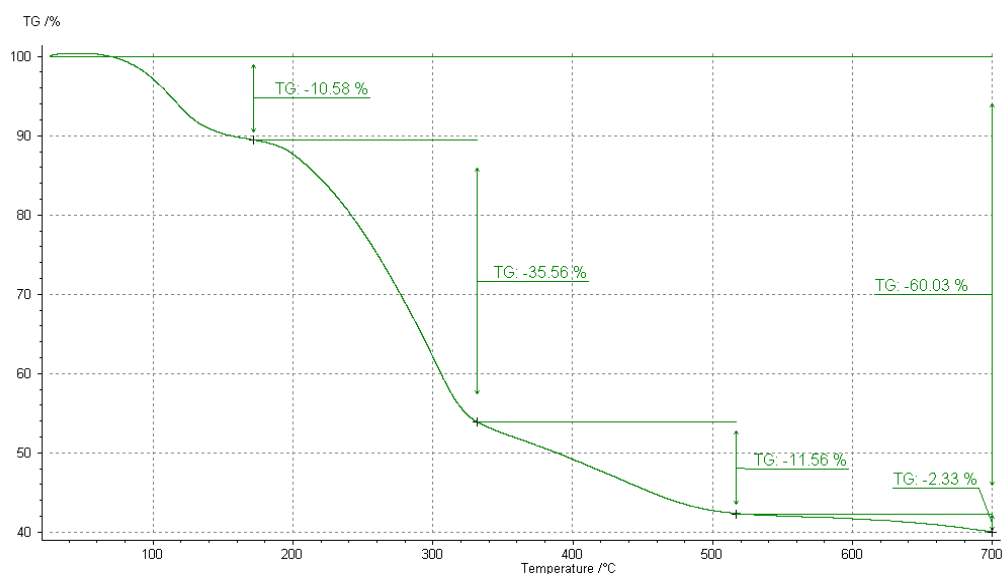
Por otro lado, la muestra obtenida experimentalmente presenta un 35.56% en pérdida de masa asociada a la degradación correspondiente de la hemicelulosa y lignina, en las temperaturas comprendidas entre 180°C y 340°C [Yang et al. 2007]. Posteriormente, a partir de 340°C se presenta una degradación de celulosa, tanto para la celulosa comercial como para la experimental con una pérdida en masa del 11.56%.

Figura 13. Análisis termogravimétrico para una celulosa comercial



Fuente. Morán, 2008

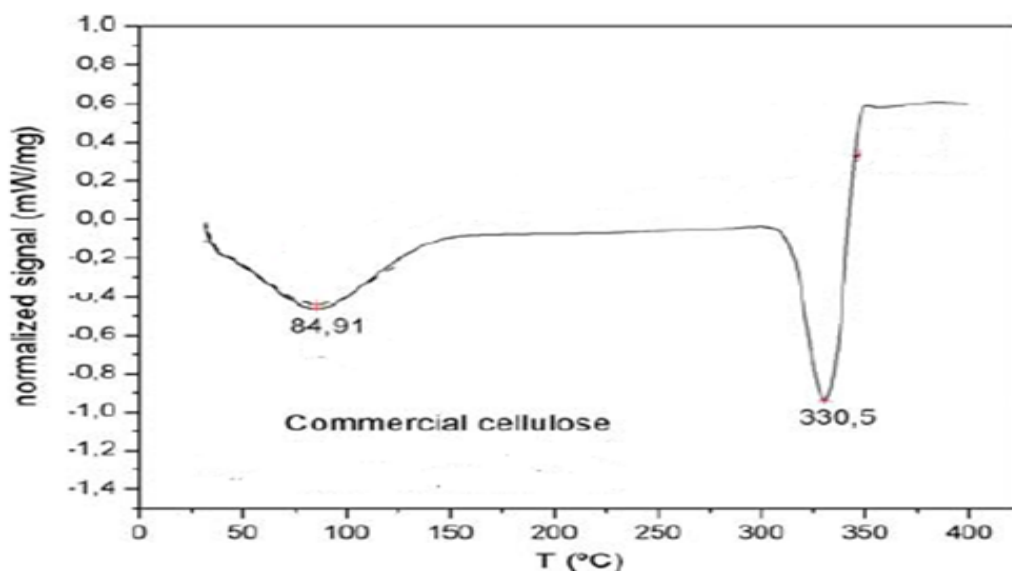
Figura 14. Análisis termogravimétrico para la celulosa obtenida



4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido. El análisis de calorimetría diferencial de barrido para una muestra de celulosa comercial muestra un pico endotérmico a 84.91° C asociado a la evaporación de agua. Similarmente el análisis DSC realizado a la celulosa obtenida experimentalmente presenta un pico asociado a dicha pérdida de humedad pero desplazado a 120.3° C. Además se observa un pico endotérmico a

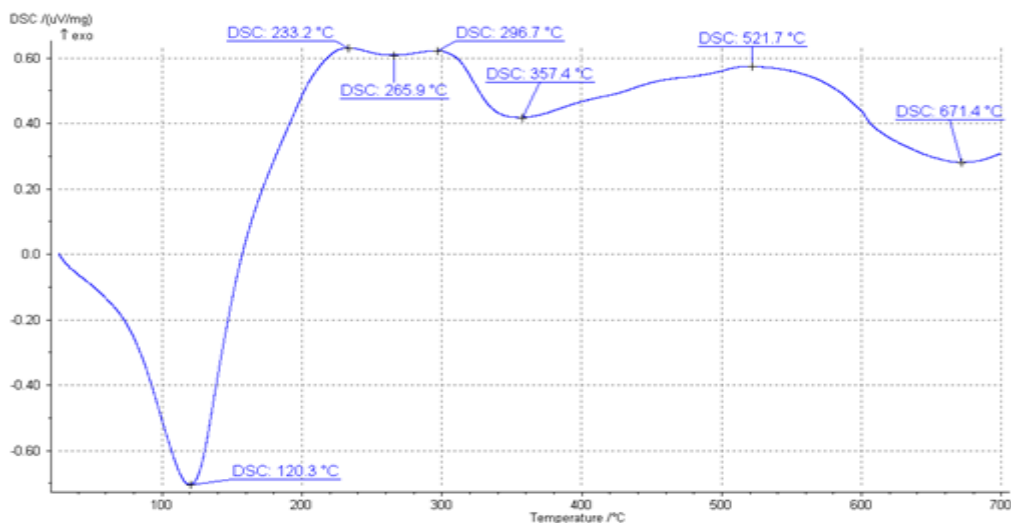
330.5° C y 357.4°C para la celulosa comercial y para la celulosa experimental respectivamente, asociados a la fusión de fases cristalinas del polímero celulosa.

Figura 15. Análisis de calorimetría diferencia de barrido para una celulosa comercial



Fuente. Morán, 2008

Figura 16. Análisis de calorimetría diferencia de barrido para la celulosa obtenida



4.2.3 Espectroscopia IR. Con el fin de monitorear el cambio estructural del bagazo de caña de azúcar en cada etapa de los tratamientos químicos, se realizaron espectros de infrarrojo, en los cuales se pueden analizar las siguientes señales:

Se observa un pico a 1424 cm^{-1} característico de grupos metoxil de la lignina, el cual desaparece después del tratamiento ácido debido a la remoción de lignina.

Así mismo, un pico a 1.639 cm^{-1} característico del enlace insaturado carbono-carbono de la lignina disminuye cuando la muestra es sometida a tratamiento ácido, lo que permite corroborar nuevamente la remoción de lignina.

Por otra parte, en el espectro con tratamiento alcalino se observa un pico a 2920 cm^{-1} asociado a los grupos alquil, alifático (H-C-H) presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina; el cual disminuye en intensidad cuando la muestra es sometida a tratamiento ácido, a causa de la eliminación de hemicelulosa y lignina.

Figura 17. Espectroscopia IR para una muestra tratada con solución alcalina

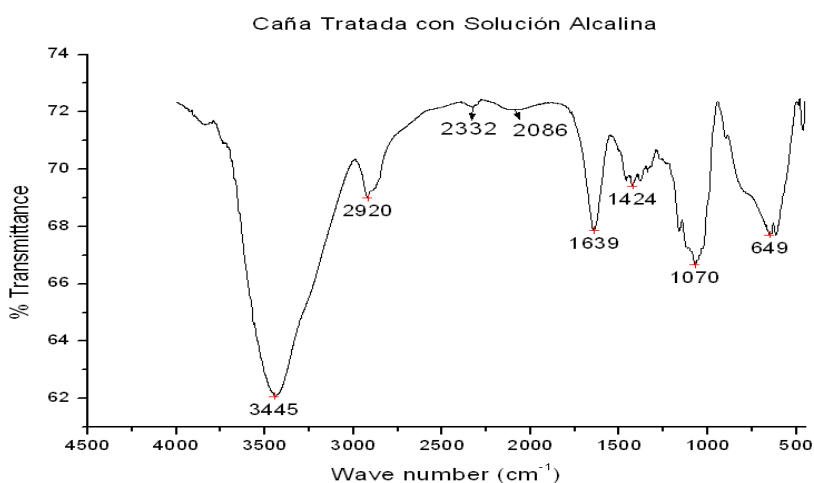
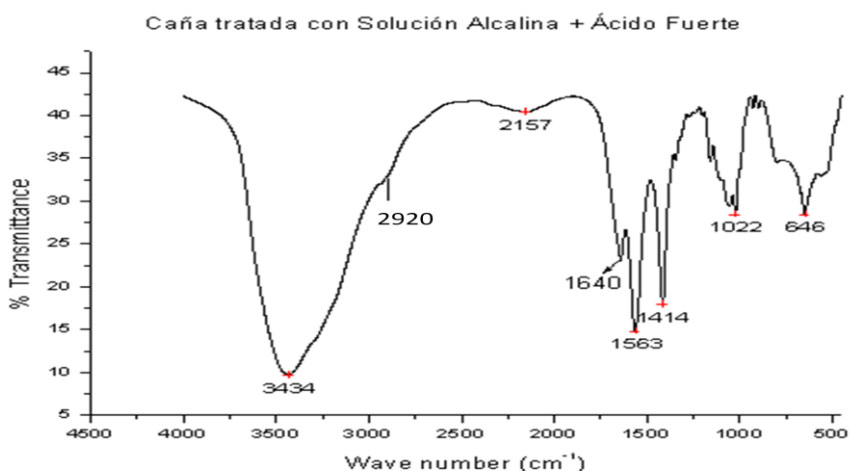


Figura 18. Espectroscopia IR para la muestra después del tratamiento ácido y básico



4.2.4 Cristalografía de rayos X. Al comparar un difractograma de rayos X de una celulosa comercial, con el difractograma de la celulosa obtenida del bagazo de la caña de azúcar, se puede analizar una banda entre 18 y 20 grados asociada a una fase amorfa propia de un polímero y un pico cercano a 26 grados que representa una fase estructural cristalina de la celulosa comercial; este mismo comportamiento se observa en el difractograma de Rayos X realizado a la celulosa obtenida experimentalmente mediante tratamientos químicos y mecánicos, donde se aprecian claramente dos picos bien definidos a 26 y 27 grados respectivamente y una fase amorfa entre 18 y 20 grados.

Figura 19. Cristalografía de rayos X para la celulosa obtenida

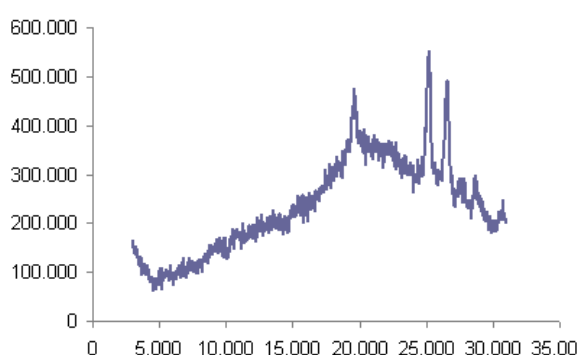
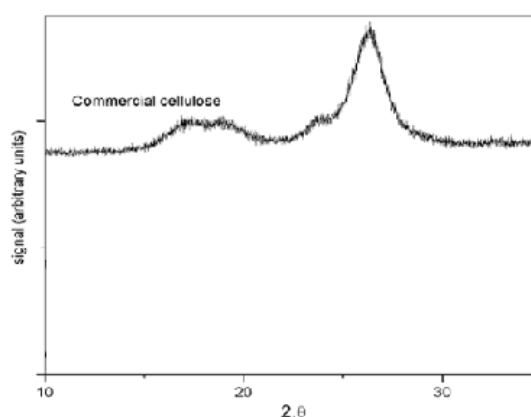


Figura 20. Cristalografía de rayos X para la celulosa comercial



Fuente. Morán, 2008

4.2.5 Análisis morfológico. Para realizar un análisis morfológico de las fibras obtenidas del bagazo de azúcar se muestran las siguientes micrografías por microscopia electrónica de barrido, donde se observa claramente que las fibras sin tratar tienen formas longitudinales y en capas. También se puede observar la separación entre las fibras de celulosa al remover las hemicelulosas que mantienen unidas las microfibrillas de celulosa al aplicar los tratamientos químicos. Además se puede estimar que los diámetros de las fibras se encuentran en la escala submicrométrica.

Figura 21. Microscopia electrónica de barrido para las fibras sin tratar

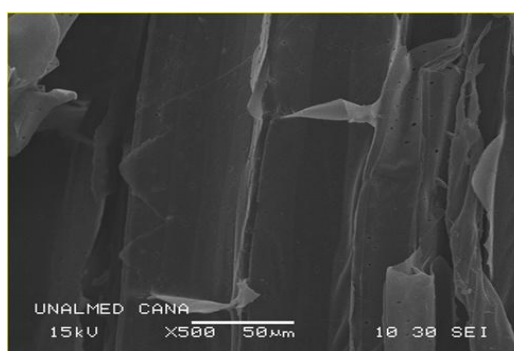


Figura 22. Microscopia electrónica de barrido para las fibras tratadas con ácido

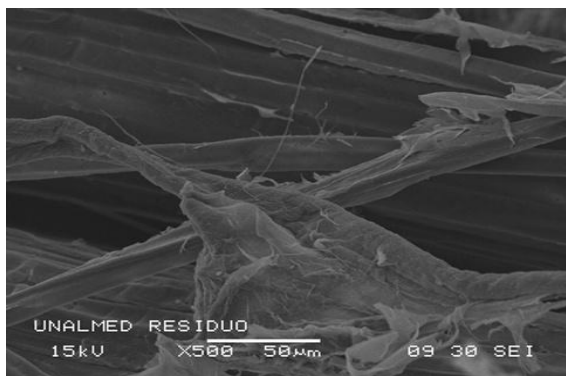


Figura 23. Microscopia electrónica de barrido para las fibras tratadas con solución alcalina



5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta el análisis morfológico realizado a las fibras obtenidas a partir del bagazo de la caña de azúcar, se observa que el tratamiento químico empleado separa eficientemente las fibras de celulosa, por lo que se aprecia una disminución significativa de lignina a partir del análisis de espectroscopia infrarroja; no obstante, el análisis termogravimétrico realizado revela una muestra que se degrada a partir de los 180° C, que según el análisis propuesto, corresponde a la presencia de hemicelulosa residual en la muestra.

A partir del análisis de cristalografía de rayos X se aprecia claramente una región cristalina en las fibras de celulosa obtenidas, lo que representa un resultado valioso en una eventual aplicación de dichas fibras en el reforzamiento de compuestos termoplásticos.

6. BIBLIOGRAFÍA

ALEMDAR, A., SAIN, M., *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls*. Bioresour. Technol. (2007), doi:10.1016/j.biortech.2007.04.029. Article in press.

BHATTACHARYA, D. et al., *Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse*. Carbohydrate Polymers (2008), doi:10.1016/j.carbpol.2007.12.005. Article in press.

Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. Cellulose (2007) vol.14 p.585–592.

JOAQUIM, A.P. et al. *Thermoplastics from sugar cane bagasse pith*. Cellulose Chemistry and Technology 36 (5-6), pp. 459-470.

JOHN, z. et al. *The Influences of Fiber Feature and Polymer Melt Index on Mechanical Properties of Sugarcane Fiber/Polymer Composites*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 102, p.5607–5619 (2006).

MORÁN J., Álvarez V. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. Cellulose. 15. (2008), p. 149-159.

OLVERA P. Aislamiento de levaduras que tengan la capacidad para degradar lignina y búsqueda de algunos genes implicados en dicha degradación. Universidad de las Américas Puebla, Tesis de Maestría (2003).

PACHÓN F. et al. Uso de subproductos de caña Panelera como suplemento alimenticio para ganado bovino y para evitar la contaminación ambiental. Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia, Universidad Nacional de Colombia.

SAN JUÁN, J. et al. *Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse*. Holz als Roh - und Werkstoff 59 (6), pp. 447-450.

S.M. LUZ et al. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. Composites: Part A. Vol. 38 (2007) p.1455-1461.

SUN, J. SUN, X.; ZHAO, H. Isolation and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse. Polymer Degradation and Stability, vol.84, (2004), p. 331-339.

TAKAHASHI, Y. MATSUNAGA, H. Cristal Structure of Natival Structure. *Macromolecules* vol.24, (1991), p. 3968-3969.

Text Book of Polymer Science. Fred W. Billmeyer, S.R.A Wiley-Interscience Publication.

VILAY et al. Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*. Vol. 68 (2008) p.631–638.

Hillis, Wood Extractives; The chemestry of Lignin.

www.fao.org/es/ess/top/commodity.html?lang=en&item=156&year=2005

www.asocana.com.co/publico/historia.aspx