

Obtención de carboximetilcelulosa a partir de celulosa de cascarilla de arroz

Cáceres, Liliana Mariel^a; Dagnino, Eliana Paola^a; Gustavo Velasco^a, Alfredo Sequeira^a

^a QUIMOBÍ, UTN-FRRe, French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco. IMIT-CONICET, Corrientes
lmarielc@yahoo.com.ar

Resumen

La biomasa lignocelulósica residual representa una valiosa fuente de materiales poliméricos de interés industrial debido a su origen renovable y biodegradabilidad de sus subproductos. En la zona del noreste argentino se encuentra gran cantidad de esta biomasa en forma de cascarilla como consecuencia del descascarillado del grano de arroz. Actualmente trabajamos en la obtención de productos de alto valor agregado (celulosa, lignina y sílice) a partir de los componentes de la biomasa de cascarilla de arroz bajo el concepto de biorrefinería y tendiendo a residuo cero. La carboximetilcelulosa (CMC) es el más importante éter derivado de la celulosa con aplicaciones en la industria alimentaria como estabilizante, espesante, emulsionante, antiaglomerante, y fibra dietética debido a su poder absorbente y gelificante. En este trabajo nos proponemos obtener CMC eterificando la celulosa sin blanquear obtenida a partir de la cascarilla de arroz empleando una modificación del método Druvacell. La celulosa sin blanquear es pretratada con isopropanol e hidróxido de sodio para promover el hinchamiento de las fibras y la ionización de los grupos hidroxilos, y luego se realiza la eterificación con ácido monocloroacético. Se utilizaron distintas concentraciones de hidróxido de sodio y de ácido para observar sus efectos en la pureza y el grado de sustitución de la CMC obtenida. Se realizó también un análisis de espectrometría infrarroja para reconocer los grupos sustituyentes en producto final. Se logró obtener una CMC cruda con una pureza mayor al 70% y un grado de sustitución mayor a 0,6.

Abstract

Residual lignocellulosic biomass represents a valuable source of polymeric materials of industrial interest due to its renewable origin and biodegradability of its by-products. In the northeastern Argentina, a large amount of this biomass is found in the form of husk as a consequence of the husking of the rice grain. We are currently working on obtaining high value-added products (cellulose, lignin and silica) from the components of rice husk biomass under the concept of biorefinery and aiming at zero waste. Carboxymethylcellulose (CMC) is the most important ether derived from cellulose with applications in the food industry as a stabilizer, thickener, emulsifier, anti-caking agent, and dietary fiber due to its absorbent and gelling power. In this work we propose to obtain CMC by etherifying unbleached cellulose obtained from rice husks using a modification of the Druvacell method. Unbleached cellulose is pretreated with isopropanol and sodium hydroxide to promote fiber swelling and ionization of hydroxyl groups, followed by etherification with monochloroacetic acid. Different concentrations of sodium hydroxide and acid were used to observe their effects on the purity and degree of substitution of the CMC obtained. Infrared spectrometry analysis was also performed to recognize the substituent groups in the final product. It was possible to obtain a crude CMC with a purity greater than 70% and a degree of substitution greater than 0.6.

Palabras claves: Carboximetilcelulosa, celulosa, cascarilla de arroz.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la biomasa lignocelulósica pasó de ser un residuo a convertirse en un recurso potencialmente renovable debido a su accesibilidad y cantidad. En la zona del Noreste Argentino la acumulación en zonas agrícolas de esta biomasa ocasiona distintos problemas ambientales, por lo que es una necesidad encontrar

procesos en el marco de una bioeconomía sostenible basada en biorrecursos. El desarrollo de subproductos requiere primeramente el desarrollo e implementación de procesos de biorrefinería con la separación de los componentes de la cascarilla de arroz (celulosa, lignina y sílice) [1],[2] y luego utilizar algunos de estos componentes para la obtención de otros derivados. En este momento la cascarilla de arroz es de gran interés

para distintas industrias [3]. Recientes investigaciones se orientan a elaborar nuevas metodologías para una amplia gama de aplicaciones, como la producción de energía [4], así como los diferentes bioprocesos para la obtención de bioetanol [5], biohidrógeno [6], biopesticidas [7] además de su aprovechamiento en la obtención de fibras de celulosa y nanocelulosa [8].

Por otro lado, uno de los derivados más importantes de la celulosa es la carboximetilcelulosa que debido a sus propiedades como la resistencia mecánica, hidrofiliabilidad ajustable, viscosidad y proceso de síntesis de bajo costo, tiene varios campos de aplicación avanzados, por ejemplo, industria alimenticia, papelería, textil, farmacéutica, ingeniería biomédica, tratamiento de aguas residuales, producción y almacenamiento de energía, entre otras [9]. Existen estudios donde se ha obtenido la CMC eterificando la fibra de celulosa de la remolacha azucarera [10], de la caña de azúcar [11] y a partir de desechos de sagú [12] una especie de palmera de Malasia, de piña (*Ananas comosus*) y zapote mamey (*Pouteria sapota*) [13].

El objetivo de este trabajo fue utilizar celulosa obtenida de la cáscara de arroz de arroceros del interior del Chaco para obtener carboximetilcelulosa a través del método Druvacel con modificaciones.

DESARROLLO

Materiales

Se utilizó Hidróxido de sodio 99,4% p.a. (Anedra), agua desionizada, ácido monocloroacético 99% p.a. (Merck), alcohol isopropílico 99,5% p.a. (Biopack), ácido nítrico 65% p.a. (Cicarelli) y alcohol etílico 96% de tipo comercial. La cascarilla de arroz fue provista por la empresa ORYZA SA.

La cascarilla de arroz presenta 34,1% de glucanos, 13,1% de xilanos, 1,5% de arabinanos, 19% de lignina, 1,5% de grupos acetilos, 15,0% de inorgánicos, 8,2% de extractivos y 7,9% de otros. La misma fue tratada en diferentes etapas de fraccionamiento para obtener celulosa pura. Como primera etapa se extrajeron las hemicelulosas con un tratamiento con ácido diluido [5], seguidamente un tratamiento Organosolv para separar la lignina [2]. El material libre de hemicelulosas y deslignificado se sometió a un tratamiento alcalino para la purificación de la celulosa (a 121°C durante 30 min con NaOH al 5% p/v). Por último, se realizó un tratamiento ácido para la disminución del tamaño de las fibras de celulosa.

Estas fibras de celulosa purificadas constituyeron la materia prima en el proceso de obtención de la carboximetilcelulosa.

Caracterización de la celulosa

El material celulósico utilizado se caracterizó siguiendo normas estándares, contenido de glucanos, xilanos y lignina según norma NREL/TP-510-42618, usando HPLC, columna Rezex™ RHM-Monosacárido H+ (8%), con las siguientes condiciones cromatográficas: 4mM H₂SO₄ como fase móvil, caudal de 0,6 ml/min, 55°C y con detectores de índice de refracción y UV y la determinación del contenido de cenizas (sustancias inorgánicas), según norma estándar NREL/TP 510-42622.

Obtención de Carboximetilcelulosa (CMC)

Se pesó 0,6 g de la fibra celulósica y se agregó un volumen de alcohol isopropílico hasta cubrirla totalmente. Se agitó la mezcla durante 30 minutos a 12°C para producir el hinchamiento de las fibras.

Luego se agregaron 5 mL de una solución de hidróxido de sodio al 25% p/v y se continuó con la agitación por 30 minutos más.

Para la eterificación de la celulosa se utilizó ácido monocloroacético en relación con la masa de celulosa de 1:3. Se agregó a la mezcla anterior en forma lenta durante 15 minutos y manteniendo la agitación con una temperatura de 60-65°C por 3 horas.

Se filtró al vacío y el material sólido se lavó con alcohol isopropílico al 87% p/v y luego con alcohol isopropílico al 90% p/v agitando 10 minutos con cada uno. Se neutralizaron las fibras finalmente con ácido acético, se filtraron y se secaron en estufa a 100°C.

Caracterización de la CMC

Para la determinación del grado de pureza se pesó 1 g de la CMC obtenida anteriormente colocándola en un vaso de precipitados agregando 25 mL de etanol al 80% p/v y agitando en un agitador magnético durante 15 minutos a 65°C. Se filtró y se repitió el lavado. Por último, se secó a 100°C y se pesa la masa seca. Se calculó el porcentaje de CMC obtenida.

Luego se calculó el grado de sustitución pesando 1g de CMC obtenida a la que se le agrega 20 mL de alcohol etílico al 96% agitando a temperatura ambiente. Se agregan 2 mL de ácido nítrico y se llevó a ebullición por 5 minutos, apagando el calentamiento y manteniendo la agitación durante 10 minutos más. Por último, se filtraron las fibras y se lavaron con alcohol etílico y luego se secaron por 3 horas a 100°C. Se tomó 0,5 g de las fibras secas y se agregó una solución de NaOH 0,4 N hasta cubrirlas agitando durante 10 minutos a temperatura de ebullición. Se colocó HCl 0,4 N en una bureta y se valoró con esta solución el exceso de NaOH de la mezcla anterior en caliente.

También se analizaron las fibras de CMC obtenidas en un FTIR comparándolas con las fibras de celulosa.

RESULTADOS

La cromatografía en HPLC del material celulósico utilizado demostró que el 94% de la materia prima es celulosa, mientras que el 5,2% es lignina y solo el 0,8% componentes inorgánicos. La CMC obtenida se muestra en la Figura 1. El color de las fibras de la CMC en crudo se debe a que se partió de una celulosa sin blanquear.

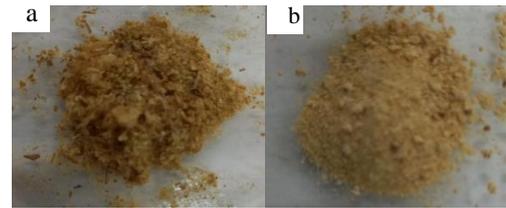


Figura 1: Imagen de a) Fibras de celulosa de cáscara de arroz, b) CMC obtenida

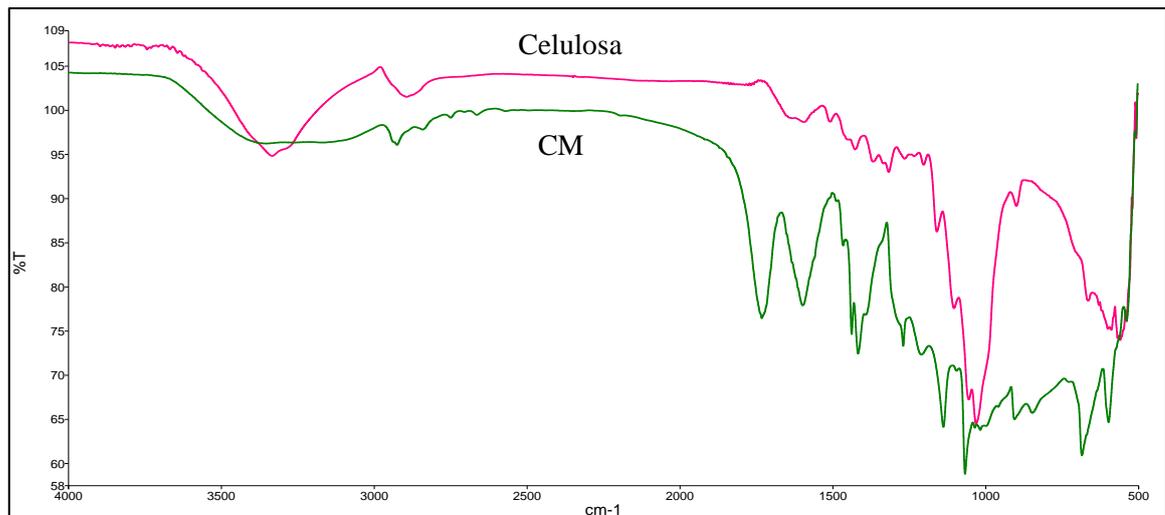


Figura 2: Espectro FT-IR de Celulosa y CMC

El grado de pureza de la CMC obtenido a partir de 5 muestras de fibras de celulosa fue de $88 \pm 5,02\%$ y el grado de sustitución de 0,65 a 0,75.

Los espectros FT-IR de la celulosa y la CMC obtenida se muestran en la Figura 2.

En el espectro de la celulosa se puede observar la banda ancha en la región de $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$, debida a la vibración de estiramiento de los grupos OH ofrece información importante concerniente a los enlaces puente hidrógeno. Cuando se trata de muestras amorfas, estos picos se hacen más agudos, disminuyen su intensidad y se corren a mayores valores de números de onda, lo que puede estar relacionado a la hace pensar sobre la cristalinidad de la celulosa obtenida escisión de los enlaces intra e intermoleculares [14]. Además, se puede observar la presencia de la banda a 2900 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H, cuya intensidad disminuye en muestras de celulosa amorfa, como lo obtuvieron otros autores [14],[15]. Se observa también la banda de absorción a 1430 cm^{-1} que es la correspondiente a las vibraciones simétricas de flexión del grupo CH_2 , involucrando un cambio conformacional del CH_2OH del C_6 en la

celulosa demostrando su cristalinidad, similares resultados fueron obtenidos en otros trabajos [16].

Por otra parte, en el espectro de la CMC se puede observar la disminución y ensanchamiento del pico de la banda correspondiente al grupo $-\text{OH}$ a 3270 cm^{-1} , además se puede ver un cambio en las bandas entre 1600 a 1400 cm^{-1} con mayor estiramiento y visualización, estas corresponden a grupos carbonilo y carboxilo característicos de la carboximetilcelulosa [17]. Entre éstas, la presencia de una fuerte banda de absorción a 1620 cm^{-1} confirmó la presencia de COO^- . Las bandas alrededor de 1423 y 1328 cm^{-1} se asignan a la vibración del CH_2 y al grupo hidroxilo, respectivamente. La banda de 2920 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento del enlace C-H [18].

CONCLUSIONES

Se logró obtener CMC a partir de fibras de celulosa de cascarilla de arroz. La pureza promedio fue del 88% y el grado de sustitución de 0,65 a 0,75 similar a lo obtenido por otros autores con igual concentración de NaOH [19]. Esto puede ser de gran utilidad para las empresas arroceras del medio con un proceso que

utiliza un residuo y lo transforma en recurso para obtener un producto de gran valor agregado tanto para consumo final como para uso industrial.

REFERENCIAS

- [1] Dagnino, E. P., Felissia, F. E., Chamorro, E., & Area, M. C. (2018). Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 209-216. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.026>
- [2] Dagnino, E. P., Felissia, F. E., Chamorro, E., & Area, M. C. (2017). Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 97, 156-165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.016>
- [3] Vijayan, R., Srinivasan, R., Suresh Kumar, G., Surumbarkuzhali, N., Prabhu, S., Ramesh, R., ... & Kim, M. (2021). Synthesis of silver-integrated silica nanostructures using rice hulls and their electrochemical performance for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 17534-17544. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06286-7>
- [4] Pode, R. (2016). Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1468-1485. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>
- [5] Dagnino, E. P., Chamorro, E. R., Romano, S. D., Felissia, F. E., & Area, M. C. (2013). Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 42, 363-368. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.019>
- [6] Cheng, CL, Lo, YC, Lee, KS, Lee, DJ, Lin, CY y Chang, JS (2011). Producción de biohidrógeno a partir de materia prima lignocelulósica. *Tecnología de biorecursos*, 102 (18), 8514-8523. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.059>
- [7] Sala, A., Artola, A., Sánchez, A., & Barrera, R. (2020). Rice husk as a source for fungal biopesticide production by solid-state fermentation using *B. bassiana* and *T. harzianum*. *Bioresource technology*, 296, 122322. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122322>
- [8] Gao, Y., Guo, X., Liu, Y., Fang, Z., Zhang, M., Zhang, R., ... & Liu, R. H. (2018). A full utilization of rice husk to evaluate phytochemical bioactivities and prepare cellulose nanocrystals. *Scientific reports*, 8(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27635-3>
- [9] Rahman, M., Hasan, M., Nitai, AS, Nam, S., Karmakar, AK, Ahsan, M., ... y Ahmed, MB (2021). Desarrollos recientes de carboximetilcelulosa. *Polímeros*, 13 (8), 1345. 5. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>
- [10] Toğrul, H., & Arslan, N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behaviour of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54(1), 73-82. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00147-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00147-4)
- [11] Golbaghi, L., Khamforoush, M. y Hatami, T. (2017). Producción de carboximetilcelulosa a partir de bagazo de caña de azúcar con pulpado por explosión de vapor: experimentación, modelado y optimización. *Polímeros de carbohidratos*, 174, 780-788. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.123>
- [12] Pushpamalar, V., Langford, SJ, Ahmad, M. y Lim, YY (2006). Optimización de las condiciones de reacción para la preparación de carboximetilcelulosa a partir de residuos de sagú. *Polímeros de carbohidratos*, 64 (2), 312-318. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.003>
- [13] Pochutla, D. (2011). Aplicación y comparación de pretratamientos totalmente libres de cloro en residuos de piña (*Ananas comosus*) y zapote mamey (*Pouteria sapota*) para la obtención de carboximetilcelulosa. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 2(1), 108-126. Recuperado de: <https://drive.google.com/file/d/1y1mCeM2aITBUpXEiI56r-jmKwYqGAtCi/view>
- [14] Ciolacu, D., Ciolacu, F., & Popa, V. I. (2011). Amorphous cellulose—structure and characterization. *Cellulose chemistry and technology*, 45(1), 13.
- [15] Carrión-Prieto, P., Martín-Ramos, P., Hernández-Navarro, S., Sánchez-Sastre, L. F., Marcos-Robles, J. L., & Martín-Gil, J. (2019).

Cristalinidad de microfibras de celulosa obtenidas de *Cistus ladanifer* y *Erica arborea*. Maderas. Ciencia y tecnología, 21(4), 447-456.
<https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000402>

- [16] O'Connor, R. T., DuPre, E. F., & McCall, E. R. (1957). Infrared spectrophotometric procedure for analysis of cellulose and modified cellulose. *Analytical Chemistry*, 29(7), 998-1005.
- [17] Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J., & van Dam, J. E. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*, 20(2), 205-218.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
- [18] Haleem, N., Arshad, M., Shahid, M., & Tahir, M. A. (2014). Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry. *Carbohydrate polymers*, 113, 249-255.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.023>
- [19] Terán, E., & Vásquez, R. E. (2007). Obtención de carboximetilcelulosa a partir de linter de algodón. *Revista Investigación & Desarrollo*, 1(7).
<https://doi.org/10.23881/idupbo.007.1-8i>