

OBTENCION DE LIGNINA Y CELULOSA DE RESIDUOS DE MAIZ

Manuel Moya P., Marlen Durán Ch. y María Sibaja B.

Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Departamento de Química,
Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

RESUMEN

Mediante un método de pulpeo sencillo se obtuvo la lignina y la celulosa de tusa y olote de maíz con buenos rendimientos.

Los estudios de termogravimetría mostraron que estas ligninas son térmicamente menos estables que la Lignina Kraft de maderas suaves.

Por medio de varios métodos se determinó que las celulosas de desechos de maíz son menos cristalinas que la celulosa Avicel de la casa Merck.

ABSTRACT

Using a simple pulping method, lignin and cellulose were obtained from corn waste in good yield.

Thermal analysis results showed that lignins were thermally less stable than Kraft Lignin from soft woods.

Using several different methods, it was found that the celluloses were less crystallin than Avicel cellulose.

INTRODUCCION

La lignina y la celulosa son polímeros naturales sintetizados por las plantas, que se utilizan para producir una gran cantidad de productos industriales de suma importancia para la vida moderna como materiales farmacéuticos, cosméticos, aditivos alimentarios, plásticos, etc. La mayor parte

de la celulosa se obtiene de árboles de crecimiento rápido y es usada para la industria del papel; en este proceso queda como subproducto la lignina.

En nuestro país la actividad agrícola es muy importante y la industrialización de sus productos para aumentar el valor agregado, deja generalmente una gran cantidad de desechos que en el mejor de los casos se utiliza en forma parcial. Estos desecho contienen proporciones importantes de lignina y celulosa.

Un caso específico es el maíz. Este producto se utiliza para alimentación humana y animal dejando entre sus desechos la tusa y el olote. Según datos del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG 1992), durante la cosecha 1998-1990 se produjeron $83 \cdot 10^3$ toneladas métricas de maíz, por lo que se obtuvieron aproximadamente $30 \cdot 10^3$ toneladas métricas de los citados desechos (Llanos 1984).

Con el objeto de utilizar estos residuos para la obtención de productos con alto valor agregado, se escogió un método sencillo para separar la lignina y la celulosa y se caracterizaron estos materiales.

MATERIALES Y METODOS

Análisis de los materiales

El contenido de α celulosa se determinó con el método TAPPI T 203, el extracto acuoso con el ASTM D 1110-56, el extracto etanol-benceno con el ASTM D 1107-56; el contenido de cenizas se analizó siguiendo el método ASTM D 1102-56 y el de lignina con el ASTM D 1106-56.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un aparato Rigaku Geigerflex CN2013 y los análisis térmicos en un equipo Shimadzu de la serie 40.

Deslignificación de los materiales

Los sustratos fueron secados al aire y molidos en un molino Willey, a un tamaño de partícula menor de 1 mm y se aplicó un método de extracción con soda a presión atmosférica. Para determinar las condiciones óptimas del proceso se procedió de la siguiente manera:

10 g de desecho (7% de humedad) se trataron con varias soluciones de NaOH con concentraciones que variaron entre 1% y 8% p/v, durante 4 horas a 80 °C, manteniendo una relación de 1 a 15 entre el sólido y la solución. En cada caso se calculó el porcentaje de material insoluble.

El tiempo óptimo de reacción se determinó por extracción del material con una solución de NaOH al 4%, concentración a la que se eliminó la mayor cantidad de material soluble.

Una vez determinadas las mejores condiciones, se deslignificaron 1.250 g, de tusa e igual cantidad de olote de maíz. La lignina fue precipitada bajando el pH con ácido sulfúrico concentrado a un valor de 5. Se separó por decantación, se lavó para eliminar las sales inorgánicas y se secó a 40 °C.

La lignina-dioxano, que consiste en la porción de lignina soluble en una solución acuosa ácida de dioxano al 90%, se preparó siguiendo el método de Pepper et al. (1959).

La celulosa obtenida fue blanqueada con una solución de hipoclorito de sodio al 5% a temperatura ambiente durante 4 horas. Después de lavar hasta la neutralidad se trató con una solución de HCl al 2% a temperatura ambiente durante 4 horas. En ambos tratamientos se mantuvo una relación entre sólido y líquido de 1 a 10 p/v. Después de lavar hasta la eliminación de los cloruros se secó a temperatura ambiente.

Análisis termogravimétricos

Las termogravimetrías de las ligninas-dioxano se realizaron en atmósfera de nitrógeno con muestras de 8 mg, variando la temperatura entre 30 °C y 490 °C a una velocidad de 20 °C por minuto.

Determinación de las isotermas de absorción de agua

Se siguió el método descrito por Sibaja et al. (1988).

Determinación del grado de cristalinidad

Para determinar la cristalinidad de las celu-

CUADRO 1

ANÁLISIS EFECTUADOS A LOS MATERIALES LIGNOCELULOSICOS (Resultados expresados como %)

SUSTRATO	Extracción con Agua Caliente	Extracción con Etanol- benceno	Humedad	Cenizas	Lignina	α celulosa
Olote (1)	1,55±0,01	6,80±0,02	9,2±0,1	2,75±0,02	17,9±0,1	59,2±0,2
Olote (2)	0,70±0,01	0,44±0,01	7,5±0,1	0,99±0,02	2,2±0,1	68,9±0,2
Tusa (1)	1,37±0,01	2,40±0,01	7,0±0,1	1,70±0,02	14,6±0,1	57,0±0,2
Tusa (2)	0,65±0,01	0,10±0,01	5,5±0,1	0,50±0,02	1,9±0,1	78,0±0,2

(1) Material de partida.

(2) Material deslignificado.

losas se utilizó el método de absorción de yodo, basado en el descrito por Hessler y Power (1954) y el de difracción de rayos X.

En el primer caso, en un beaker de 250 mL se mezclaron íntimamente una muestra de 0,3 g de celulosa y 2 mL de una solución de yodo (5 g de yodo y 40 g de yoduro de potasio disueltos en 50 mL de agua destilada). Se añadió, entonces, una alícuota de 100 mL de una solución saturada de sulfato de sodio y se dejó en reposo en la oscuridad durante una hora. El yodo que permaneció en solución se determinó tomando una alícuota de 50 mL, diluyendo a 100 mL con agua destilada y titulando con una solución patrón de tiosulfato de sodio 0,02 N. Se usó como indicador 1 mL de solución de almidón (1 g de almidón en 100 mL de agua). De forma paralela se realizó un blanco con la solución de yodo original. Los cálculos se realizaron de la siguiente manera:

$$\text{mg de yodo/g de muestra} = \frac{(a-b) * 2,04 * 2,54}{0,3}$$

a = mL de tiosulfato de sodio requeridos por el blanco.

b = mL de tiosulfato de sodio requeridos por la muestra.

El cálculo del porcentaje de región amorfa se hizo por comparación con el dato 412 mg de yodo por gramo de celulosa, reportado para la celulosa amorfa Metocel (Hessler y Power 1954). La cristalinidad se calculó sustrayendo el valor de porcentaje de zona amorfa a 100.

Los análisis mediante difracción de rayos X se realizaron usando un generador de rayos X de cobre y un goniómetro. Las condiciones de operación fueron un voltaje de 30 Kv y una corriente de 30 mA, la emisión $K\beta$ del cobre se eliminó con un filtro de níquel. Se usó un detector proporcional. La velocidad de barrido fue de 4 grados por minuto y se fijó un tiempo constante de 1 segundo. Los materiales para análisis tuvieron un tamaño de partícula de 100 mesh y se orientaron al azar por compresión en portaobjetos de aluminio de 20 mm de largo, 18 mm de ancho y 2 mm de espesor.

En todos los casos se hizo una corrección para considerar la dispersión producida por el aire.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis efectuados a los sustratos, antes y después del tratamiento con soda, se muestran en el cuadro 1. La composición de estos materiales es comparable a la de otros residuos agroindustriales (Sibaja et al. 1988). Como sus principales componentes son la lignina y la celulosa, se procedió a separarlos mediante tratamiento muy sencillo con soda a 80 °C a presión atmosférica.

En la figura 1a se muestra el efecto de la concentración de NaOH en el proceso. Se puede observar que, en ambos casos, el rendimiento en material celulósico recuperado disminuye al aumentar la concentración de soda, debido a la disolución de las sustancias solubles. Concentraciones mayores de 4% de NaOH, no mejoran el proceso de extracción. En la figura 1b se muestra el efecto del tiempo de extracción utilizando una solución de

CUADRO 2

EFICIENCIA EN LA SEPARACION DE LOS SUSTRATOS

Sustrato	Material de partida (g)	Celulosa Blanq. (g)	Recuperación (%) (1)	Lignina (g)	Recuperación (%) (1)
Olote	1.250	540	80,4	115	52,6
Tusa	1.250	470	70,9	110	60,3

(1) Con respecto del contenido de lignina y celulosa en los materiales de partida.

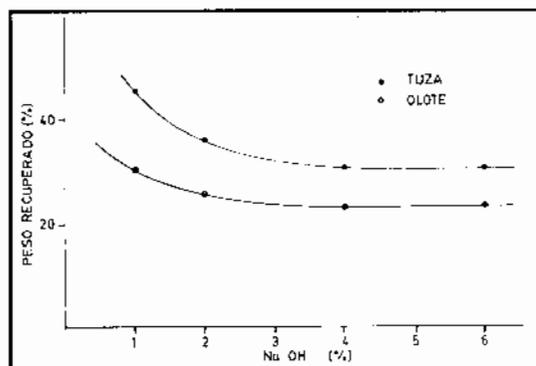


Figura 1a. Efecto de la concentración de NaOH en el proceso de pulpeo.

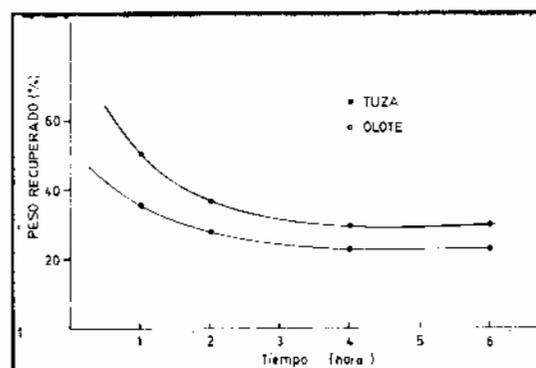


Figura 1b. Efecto del tiempo de pulpeo.

NaOH al 4%. En ambos casos se observa que, después de 4 horas de extracción, no se obtuvo un mejoramiento de los resultados del proceso de eliminación de sustancias solubles.

Con base en estos resultados, se escogió como condiciones óptimas, el tratamiento del material lignocelulósico con una solución de NaOH al 4% p/v durante 4 horas a una temperatura de 80 °C, manteniendo una relación entre sustrato y solución de 1 a 15.

Este proceso se aplicó a 1.250 g de tusa y olote de maíz. Después de purificar se obtuvo la lignina y la celulosa con rendimientos superiores al 52% y al 70%, respectivamente (cuadro 2).

Tal como se resume en el cuadro 1, los análisis efectuados a la celulosa mostraron un au-

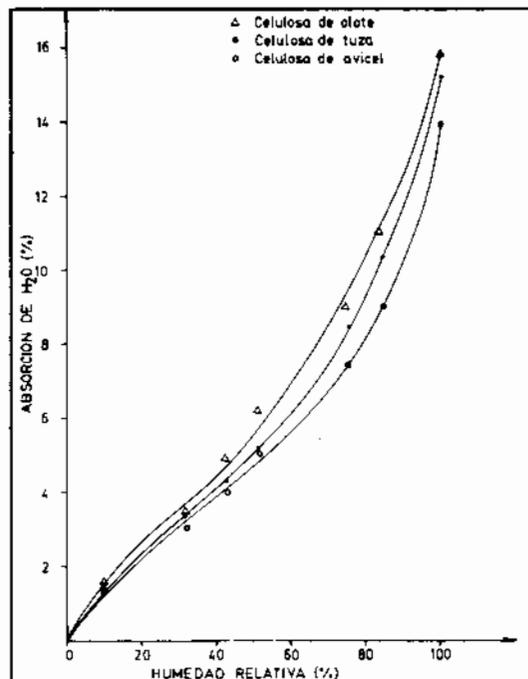


Figura 2. Curvas de absorción de agua de las celulosas de maíz.

mento en el porcentaje de α celulosa y una disminución de los correspondientes a los contaminantes solubles, las cenizas y la lignina.

Los resultados de los análisis termogravimétricos de las ligninas-dioxano se resumen en el cuadro 3. Se observó una pérdida de peso entre 6,2% y 7,5%, cuando se aumentó la temperatura de 30 °C a 150 °C ocasionada, principalmente, por la pérdida de humedad. A temperaturas superiores se produjo una disminución significativa de peso hasta 490 °C. Esta variación fue de 43,3% para el olote, 55,8% para la tusa y 50,1% en el caso de la lignina Kraft. El inicio de esta pérdida de peso se consideró como la temperatura de descomposición (TD), que fue de 227 °C para la lignina de olote, 194 °C para la de tusa y 325 °C para la lignina Kraft. Como lo muestran los datos de las pendientes de las curvas durante el proceso de descomposición, la velocidad de esta transformación fue menor en los casos de las ligninas de desechos que en el caso de lignina Kraft.

En la figura 2 se muestran las isotermas de

CUADRO 3

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE LAS LIGNINAS

Lignina	% Pérdida de masa T: 30-150 °C	% Pérdida de masa T: 150-490 °C	TD (°C)	Pendiente (1)
Olote	7,5	43,3	227	0,71
Tusa	6,2	55,8	194	0,81
Kraft	6,3	50,1	325	1,04

TD Temperatura de descomposición.

(1) Pendiente calculada al 50% del proceso de descomposición.

CUADRO 4

CRISTALINIDAD DE LAS CELULOSAS
SEGUN EL METODO DE ABSORCIÓN DE
YODO

Celulosa	% Cristalinidad
Olote	69,3
Tusa	73,0
Avicel	83,0

absorción de agua obtenidas al exponer las celulosas a diferentes humedades relativas. Las curvas obtenidas son típicas de este tipo de materiales hidrofílicos (Sibaja y col. 1988). La celulosa de olote absorbe una mayor cantidad de agua que la de tusa y ambas absorben más que la celulosa Avicel de Merck. Existe una relación inversa entre la ganancia de humedad y la cristalinidad de las celulosas, pues las moléculas de agua interaccionan, principalmente, con los grupos hidrófilos que se encuentran en la zona amorfa de estos materiales. Estos resultados se correlacionan muy bien con porcentajes de cristalinidad obtenidos con el método de absorción de yodo (cuadro 4), pues se encontró que la celulosa Avicel es más cristalina (83,0%), seguida por la celulosa de tusa (73,0%) y de olote (69,3%).

Los análisis de difracción de rayos X confirman estos resultados. En la figura 3 se muestran los difractogramas producidos por estas celulosas. Se puede notar una función de distribución con

máximos regularmente espaciados. Si se toma en cuenta el área del pico que se presenta a un ángulo 2θ de alrededor de 22 grados, se puede concluir que el grado de cristalinidad varía en el orden ya apuntado.

CONCLUSIONES

La aplicación de un tratamiento con soda a temperatura moderada y presión atmosférica, permitió separar la lignina y la celulosa del olote y la tusa de maíz. Los rendimientos con que se obtuvieron estos materiales fueron adecuados, sobre todo si se considera que provienen de desechos que en la actualidad constituyen una fuente de contaminación ambiental. Con referencia al caso del maíz,

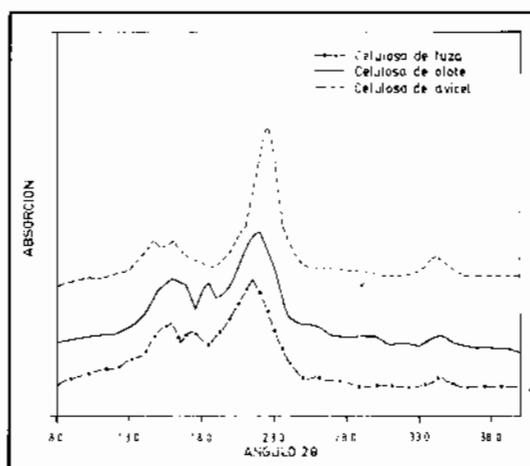


Figura 3. Difracción de rayos X de las celulosas de desechos de maíz.

sería posible obtener anualmente varios miles de toneladas métricas de lignina y celulosa.

Con base en los análisis termogravimétricos se determinó que las ligninas de maíz son térmicamente menos estables y se degradan más lentamente que la Lignina Kraft de maderas suaves. El uso potencial de las ligninas de desechos para la producción de otros productos como vainillina y poliuretanos está siendo estudiada.

Los métodos empleados para estimar la cristalinidad de las celulosas mostraron que las de

desechos de maíz, son más amorfas que la celulosa Avicel de Merck.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación Aprovechamiento de Desechos Agroindustriales, financiado con fondos de la Universidad Nacional (Programa 871038-P), el Programa BID-CONICIT y el Subprograma de Ligninas del CYTED-D V Centenario.

Se agradece a la Lic. Rocío Pereira y a la Sra. Giselle Chaves su colaboración en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- MAG, 1992. Producción de maíz en la cosecha 1989-1990. Biblioteca del Ministerio de Agricultura y Ganadería, comunicación personal.
- Hessler, I., and R.E. Power, 1954. *Textile Research Journal*, 24: 822-827.
- Llanos, M., 1984. *El maíz, cultivo y aprovechamiento*. Ed. Mundi Prensa. Madrid. 219 pp.
- Pepper, J.M., P. Baylis and E. Alder, 1959. *Can. J. Chem.*, 37: 1.241.
- Seagal, L., 1967. *Amer. Dyest. Report*, 46:637.
- Sibaja, M., M.E. Moya, M. Durán, R. Pereira y R. Madrigal, 1988. *Uniciencia*, 5 (1-2):27-32.