

Gel de carboximetilcelulosa (CMC) a partir del bagazo de piña

Rocío Antonio, Claudia Ramos, Ricardo García, Guillermo Sandoval y Lourdes Arellano

R. Antonio, C. Ramos, R. García, G. Sandoval y L. Arellano
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1° de Mayo S/N, Col. Los Mangos, Ciudad Madero, Tamps. C.P. 89440.
Escuela Secundaria Técnica No. 19, catedrática de Ciencias Química y Física. Av. 1° de Mayo S/N, Col. Ampliación
Obrera, Ciudad Pemex, Macuspana, Tabasco. C.P. 86720
rocio.antonio.cruz@itcm.edu.mx

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.) .Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago,
Guanajuato, 2014.

Abstract

Currently there is a need to develop processes where organic residues advantage of plant origin, valuation alternative seems to be more economic and environmental advantages. The transformation of waste products is a way to leverage resources. Obtaining derivatives of cellulose is regaining importance, in particular cellulose ethers such as carboxymethylcellulose (CMC), which constitutes an important part and acts as thickener, suspending, protective colloids and hydrophilic agents.

This research shows the process to take advantage pineapple bagasse is disposed, in order to form a gel of CMC. First presented as production from cellulose, later functionalize with sodium monochloroacetate ($C_2H_2ClO_2Na$) and get the CMC [1], and with this, the synthesis of the gel, using glutaraldehyde (GA) as a crosslinking agent [2]. Characterizations to cellulose, CMC gel and CMC were: Infrared Spectroscopy (FTIR), Liquid Chromatography (HPLC) and evidence of swelling at three temperatures (35, 37 and 39 ° C) and pH (4, 7 & 10).

The results obtained of FTIR showed the characteristic groups in the region of 1060, 1582 and 1600 cm^{-1} for cellulose, CMC and CMC gel, respectively. HPLC was determined by the degree of substitution of the CMC, which was 0.9, and evidence of swelling for gels of CMC were performed at three temperatures and three pH and optimum conditions were present for which a maximum degree of swelling (1800%), these conditions were: [GA] = 3%, T = 35° C and pH = 7, this gel is used in medical patches for drug delivery.

21 Introducción

Con las actividades industriales y comerciales relacionadas con la piña en México, cada año se desechan un total de 12,900 toneladas de bagazo. Se estima que del fruto de la piña se aprovecha solo un 35%, ya que en la mayoría de los casos se desecha la corona, el corazón y la cáscara; además del rastrojo de la planta (Ángulo J. L., 1984).

Debido al gran volumen y lenta degradación de los desechos de la piña, se emplean herbicidas tóxicos para acelerar la degradación, como el dicloruro de dimetil-4,4-bipiridilo (Paraquat), el cual deseca los desechos, que luego son quemados. La toxicidad del Paraquat es acumulativa y contamina los suelos amenazando su uso futuro (Ángulo J. L., 1984).

Actualmente existe la necesidad de desarrollar procesos donde se aprovechen residuos orgánicos de origen vegetal, la valorización parece ser la alternativa con más ventajas medio ambientales y económicas. La transformación de los desechos en subproductos es una forma de aprovechar los recursos.

El aprovechamiento del bagazo de piña evitará el consumo de cultivos destinados a la alimentación, y el empleo de residuos orgánicos agrícolas o agroindustriales ya existentes no incrementaría el empleo de fertilizantes, por el contrario, evitaría la quema discriminada de residuos agrícolas en el campo mexicano.

La celulosa es uno de los polímeros más abundantes que existen en la naturaleza; la madera, el papel y el algodón contienen celulosa. La celulosa esta formada por unidades repetidas del monómero glucosa. La celulosa ocupa un lugar importante en la historia de los polímeros porque fue utilizada para hacer algunos de los polímeros sintéticos, tales como el nitrato de celulosa, acetato de celulosa y rayón. La celulosa es un compuesto que tiene en su estructura principal tres grupos de OH libres que pueden ser modificados para obtener esterres o éteres. En estas reacciones los grupos OH libres son sustituidos de manera que pueden tener un grado de sustitución desde 0.1 hasta 3, con lo cual las propiedades serán muy diferentes. En la actualidad, la obtención de derivados de celulosa está recobrando importancia en particular los éteres de celulosa, como la CMC, por cuyas propiedades (solubilidad, estabilidad química y no-toxicidad) quizá sea el más importante de los derivados, las cuales constituyen una parte importante y funcionan como espesantes, agentes controladores de flujo de fluidos (en perforaciones petroleras), suspensores, coloides protectores y agentes hidrofílicos. Por lo tanto, esta investigación tiene como objetivo el desarrollo de un proceso para el aprovechamiento del bagazo de piña para obtener CMC para entrecruzarla y darle una aplicación en el área farmacéutica como geles.

21.1 Materiales y métodos

Método de preparación:

En la primera etapa del proyecto se obtuvo la celulosa, suspendiendo 5 g de bagazo de piña en una mezcla de 1-octanol y NaOH al 40% en peso, esta mezcla se agitó por 3 horas a 160°C. El equipo en el cual se llevo a cabo la síntesis de la celulosa, el cual es un reactor que tiene una camisa que permite la circulación de un liquido, en este caso de etilenglicol, para poder controlar la temperatura interna del reactor. Posteriormente, el bagazo se filtró y se colocó en agua destilada y se agitó con una mezcladora para eliminar el 1-octanol que se encuentre en la celulosa obtenida del bagazo. Una vez eliminado el olor a 1-octanol, la celulosa se lavó con agua y se secó a 100°C a vacío durante 24 horas.

La celulosa obtenida del bagazo de piña se suspendió en 2-propanol e hidróxido de sodio (NaOH) y se agitó a temperatura ambiente. Posteriormente, se le agregó monocloroacetato de la sal de sodio y se siguió agitando. La mezcla se agitó por 5 horas a 55°C y se filtró, para llevar a cabo esta síntesis se utilizo un reactor tipo batch controlando la temperatura y agitación. El filtrado se colocó en una solución acuosa de metanol y se neutralizó con ácido acético. Una vez neutralizado, se filtró y el producto se lavó tres veces con una solución acuosa de metanol, y se secó a vacío a 55°C durante 24 horas para obtener la CMC (Vieira et. al., 2002).

La elaboración del gel consiste en una parrilla con agitación magnética, baño de etilenglicol, para conservar la temperatura deseada, un matraz con una trampa para mantener una atmosfera inerte con nitrógeno. El gel de CMC se obtuvo usando la CMC obtenida de la celulosa del bagazo de piña, se realizó una solución con la CMC y se calentó con agitación constante por 30 minutos.

Transcurrido este tiempo se agregó el glutaraldehído (GA) y ácido clorhídrico (HCl) a la solución y se mantuvo durante 3 h a una temperatura de 80°C.

Posteriormente la mezcla se vertió en una caja Petri para obtener una película por secado a 60°C durante 4 horas, para permitir la evaporación del solvente, lo cual lo llevara a su flexibilidad. La película se lavó con agua por varios minutos para eliminar las impurezas solubles en agua (Rivas-Orta et. al., 2010).

a) Caracterización de las muestras: La celulosa, CMC y el gel obtenidos en este trabajo de investigación se analizaron mediante la técnica de FTIR, para observar las características de cada uno de ellos. Además, al hidrogel se le realizaron pruebas de hinchamiento y HPLC, con la finalidad de obtener el grado de sustitución.

b) Prueba de hinchamiento: Esta prueba propuesta por Rivas et. al. (2010) es una prueba que se realizó a tres diferentes temperaturas (35, 37 y 39°C) y pH (ácido “4”, básico “10” y neutro “7”) y consistió en pesar 100 mg de muestra con respecto a las tres concentraciones de GA (1, 2 y 3%) y se pusieron en viales, posteriormente se les agregó 0.1 mL de la solución de los tres diferentes pH obteniéndose 9 viales, y se colocaron en baño con control de temperatura. A cada uno de los viales se le agregó 0.1 ml de solución pH cada 2 horas hasta cumplir las primeras 6 horas y luego cada 12 horas, hasta que el material llegara a su nivel máximo de hinchamiento.

El tiempo de hinchamiento de la película se determinó de acuerdo a la retención máxima de agua (Bajpai, 2000).

21.2 Resultados y discusión

La celulosa obtenida a partir del bagazo de la piña se muestra en la figura 1 (a) observándose unos grumos de color café claro, los cuales se pueden triturar fácilmente en polvo. Al iniciar el proceso de obtención de la CMC, esta presentó grumos sólidos muy rígidos de color café oscuro como se muestra en la figura 1 (b), por lo cual se tuvo que utilizar nitrógeno líquido para poder triturarla y obtenerla en forma de polvo como se aprecia en la figura 1 (c). Cabe mencionar que su coloración es debido a que es obtenida de la piña, en comparación con la CMC comercial que es un polvo blanco (Marca Aldrich CAS 90004-32-4).

Figura 21 Celulosa obtenida del bagazo de piña (a), CMC en grumo (b) y CMC en polvo (c)

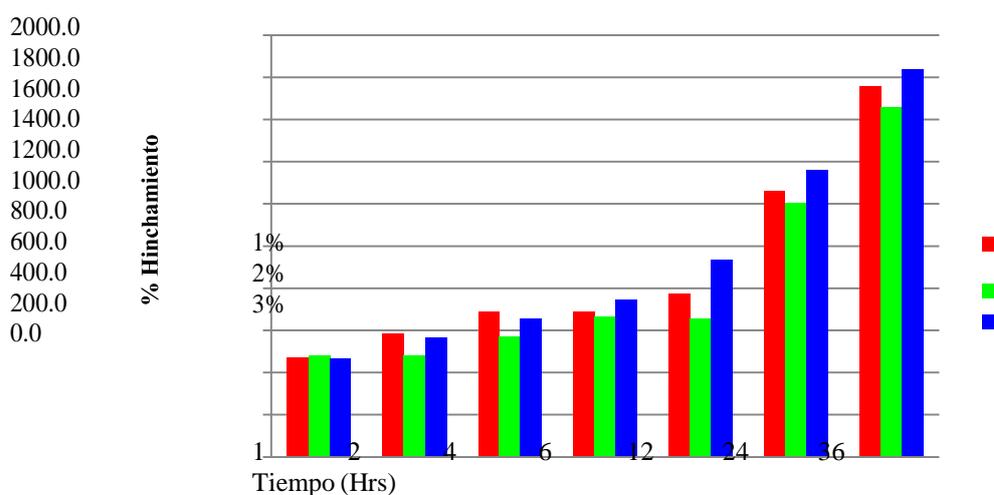


De la misma manera se analizaron diferentes concentraciones del agente entrecruzante (GA) a 1, 2 y 3%, observando que a medida que aumenta la concentración del mismo, el gel presentaba mayor uniformidad en la superficie y rigidez al tacto. La mejor película obtenida con las condiciones óptimas de reacción, fue, $t_{\text{mezclado}} = 30$ minutos, $t_{\text{reacción}} = 3$ horas, $T = 80^{\circ}\text{C}$, con una agitación constante, y el $t_{\text{curado}} = 6$ horas a 40°C .

Como ya se menciono, los hidrogeles se hinchan en presencia de soluciones acuosas, en este caso se utilizaron soluciones buffer (pH = 4, 7 y 10), para observar el comportamiento de la película en diferentes medios. La solución es absorbida por la película la cual aumenta su capilaridad (Chen y Park, 2000). La cantidad de la solución absorbida depende de la hidrofiliidad de los polímeros constituyentes. Además este proceso es reversible y depende de las condiciones ambientales.

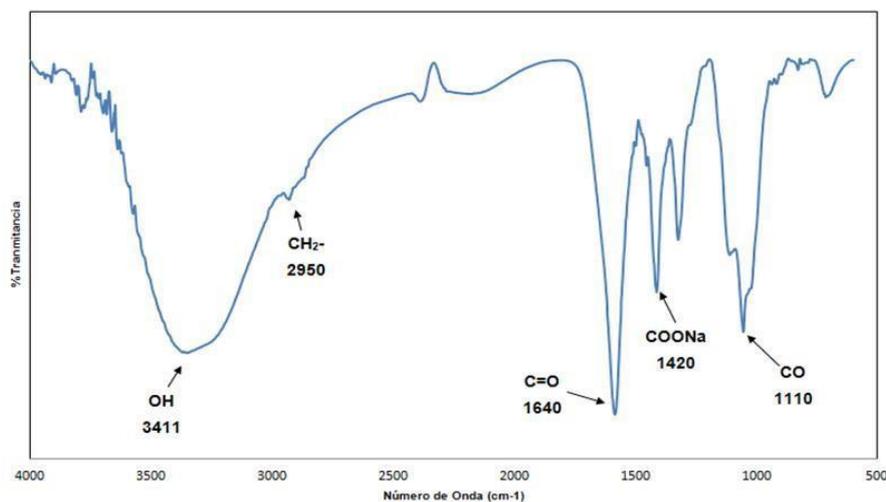
En la figura, se puede observar la muestra que presento mayor porcentaje de hinchamiento (1837 %), y cabe mencionar que es el mejor porcentaje de toda la investigación, la cual tiene una concentración de 3% de GA, a una temperatura de 35°C y pH de 7.

Figura 21.1 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH de 7 y 35°C



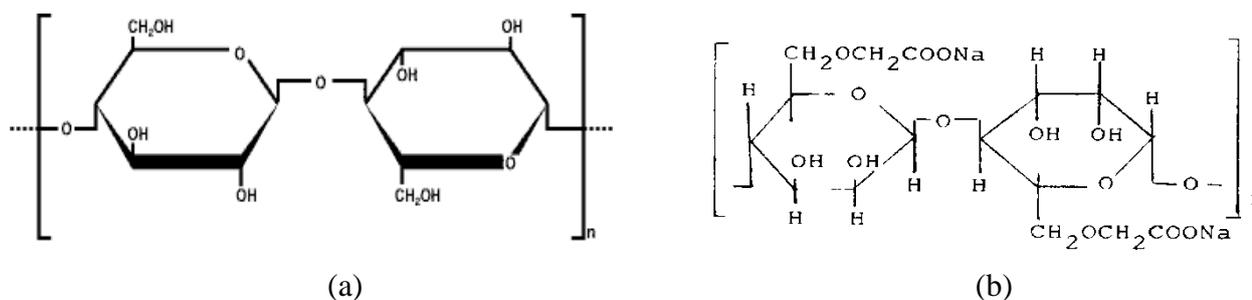
En la figura se muestran el espectro IR del gel a una concentración del 3% de GA, el cuál fue el que presento el máximo hinchamiento de 1837%, y se observa una asignaciones a 3400 cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos OH, a 2950 cm^{-1} atribuido a los grupos CH_2 , a 1640 cm^{-1} del estiramiento asimétrico del grupo COO^- , a 1422 cm^{-1} del estiramiento simétrico de los grupos COONa^- y a 1116 cm^{-1} el estiramiento de los grupos CO. Podemos concluir que el entrecruzante no afecta los grupos funcionales, además no se observa ningún pico diferente al del material con el que se trabajo, por lo cual podemos decir que no se tiene reacciones secundarias.

Figura 21.2 Porcentaje de hinchamiento del gel con pH de 7 y 35°C



El grado de sustitución (DS) de la CMC se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), obteniéndose 0.9, lo cual indica que solamente hay un grupo OH sustituido de la celulosa, quedando dos grupos OH libres para realizar el entrecruzamiento con el GA y de esta manera formar el gel de CMC. La figura 4 (a) muestra la estructura de la celulosa, mientras que la figura 4 (b) presenta la estructura de la CMC, indicando el grupo sustituido COONa , indicativo del carboximetil.

Figura 21.3 Estructura de la celulosa 4 (a) y de la carboximetilcelulosa 4 (b)



21.3 Conclusiones

Esta investigación demostró que es posible sintetizar hidrogeles de CMC en forma de películas delgadas, obteniendo la celulosa de manera natural, en este caso del bagazo de piña. Utilizando como solvente el agua, como catalizador el ácido clorhídrico (HCl) y como entrecruzante el glutaraldehído (GA). Al realizar las pruebas de hinchamiento se comprobó que las redes interpenetradas obtenidas son geles, debido a los porcentajes de hinchamiento que presentan. Al efectuar las pruebas de hinchamiento a las tres temperaturas (35 , 37 y 39°C), los tres pH ($4,7$ y 10) para cada una de las concentraciones de GA (1 , 2 y 3%), se observó que el porcentaje más alto es de 1837% para la muestra analizada a 35°C , con pH de 7 y una concentración de GA del 3% .

El tiempo en el que el hidrogel absorbe la mayor cantidad de agua es a las 36 horas aproximadamente. Las películas obtenidas sufrieron un aumento de volumen al estar en contacto con agua, esto debido a la formación de puentes de hidrógeno. Mediante los resultados con la técnica de FTIR, se pudo comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada una de las muestras, observando el espectro del gel, y se demostró que no se forman reacciones secundarias en el material.

Agradecimientos

El trabajo fue apoyado por Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) a través del proyecto "Síntesis y funcionalidad de la celulosa del bagazo de piña para obtener geles de derivados de celulosa" con clave 4252.11-P.

Referencias

Ángulo J.L., (1984). Caracterización fisicoquímica de polímeros. *Ed. Limusa-Noriega*, 67-69.

Bajpai S.K., (2000). Swelling-Deswelling behavior of poly (acrylamide-co-maleic-acid) hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, 2752-2729.7

Chen Jun & Park Kinam. (2000). Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites, *Journal of controlled release*, 65, 74.

Rivas-Orta Valeria, Antonio-Cruz Rocío, Rivera-Armenta José Luis, Mendoza-Martínez Ana, Ramírez-Mesa Roberto. (2010). Synthesis and characterization of organogel from poly(acrylic acid) with cellulose acetate, *e-polymers*, 144, 1-9.

Vieira M.C., Heinze Th., Antonio-Cruz R., Mendoza-Martínez A.M., (2002). Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from Agave lechuguilla and fourcroydes, *Cellulose*, 9, 203-212.