

POSIDONIA OCEANICA COMO MATERIA PRIMA ALTERNATIVA PARA LA EXTRACCIÓN DE CELULOSA Y APLICACIONES INDUSTRIALES

A.Moral^{a*}, R. Aguado^a, M. Ballesteros^a, R. Roldán^a, A. Tijero^b

*Autor de correspondencia: Ana Moral. *Email: amoram@upo.es

^aGrupo ECOWAL. Departamento de Biología Molecular e Ingeniería Bioquímica, Área de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Pablo de Olavide. Ctra. de Utrera km 1, 41013 Sevilla, España.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Complutense de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

*Email: amoram@upo.es

Resumen

Posidonia oceánica es una de las plantas más abundantes en el mar Mediterráneo; su presencia y crecimiento se encuentra fundamentalmente a cuarenta metros de profundidad. Las células epidérmicas de la pared contienen celulosa, hemicelulosa y pectina, pero no lignina, aunque este biopolímero se encuentra en baja proporción en las hojas y en mayor proporción en los rizomas o raíces. Este hecho es particularmente interesante debido a que la lignina está fuertemente relacionada con los problemas económicos y medioambientales en la extracción de las fibras de la madera.

La producción de estas plantas es estacional, variando la cantidad y la morfología, dándose en otoño las condiciones óptimas para el crecimiento puesto que hay mayor disponibilidad de nutrientes. Debido a las mareas, una parte de las hojas muertas es arrastrada por las olas a zonas más profundas, mientras que la mayor proporción (junto con rizomas rotos) se transporta y acumula en la playa. Por otra parte, las propiedades químicas y estructurales de la celulosa de las plantas marinas son muy similares a las de celulosa extraída de especies terrestres, ya que muestra los mismos patrones de difracción de rayos x y espectros de absorción, lo cual hace que cobre un especial interés el estudio de vías de valorización de este residuo que actualmente se encuentra en grandes cantidades en las costas nacionales.

El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso secuencial de papeo-alcalinización de fibras de celulosa, usando biomasa muerta de *P. oceanica*. Encontramos que condiciones suaves fueron suficientes para lograr buenos resultados, llegando a grados de sustitución del orden de 0.2 para hojas y 0.1 para los rizomas.

Palabras clave: *Posidonia oceanica*, alcalinización, cationización, papeo, análisis elemental.

1. INTRODUCCIÓN

Los residuos de *Posidonia oceanica* presentan una elevada cantidad en algunas playas, ascendiendo a millones de toneladas que se recogen en verano para evitar problemas sanitarios o impacto sobre el turismo local [1]. Las células epidérmicas de la pared de *P.oceanica* contienen celulosa, hemicelulosa y pectina, pero no lignina, aunque éste biopolímero se encuentra en baja proporción en las hojas y en mayor proporción en los rizomas o raíces [2,3]. Las propiedades químicas y estructurales de la celulosa de las plantas marinas son muy similares a las de celulosa extraída de especies terrestres, ya que muestra los mismos patrones de difracción de rayos x y espectros de absorción [4]. Todas estas características justifican el estudio de la valorización de la biomasa muerta de *P. oceanica* para obtener derivados celulósicos.



Figura 1. Residuos de *Posidonia oceanica* en la zona costera

En este sentido, algunos investigadores han propuesto el uso de la celulosa extraída de *P. oceanica* como material de partida para carboximetilcelulosa [5, 6], carboximetilcelulosa de sodio, acetato de celulosa y otros [7]. Recientemente, se ha utilizado como materia prima para producir celulosa nanofibrillar [8, 9].

Investigaciones sobre las modificaciones químicas de la celulosa y otros polisacáridos han promovido nuevas propiedades y aplicaciones de estos compuestos [10]. En los últimos años, se han estudiado ampliamente polisacáridos cationizados para reemplazar polímeros sintéticos [11, 12]. La celulosa catiónica soluble en agua se utiliza en una amplia variedad de industrias manufactureras [13] y floculación de efluentes [14].

Los agentes cationizantes más usados parten del 2-hidroxiopropil-3-(N,N,N-trimetilamonio) o son sintetizados a partir del cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (CHPTAC). No hay un protocolo estandarizado para el proceso de cationización ya que no ha sido implementado ampliamente en la industria e influyen muchos factores en la reacción [15]. Por lo tanto, el desarrollo de una metodología basada en fibras celulósicas a partir de residuos para aplicaciones a escala industrial cobra especial interés.

El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso secuencial de pastero-alcalinización-cationización de fibras de celulosa, usando biomasa muerta de *P. oceanica* como la materia prima. La incorporación de iones de amonio cuaternario en la celulosa durante el proceso de cationización fue determinada por análisis elemental.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materia Prima

Se recolectaron residuos marea de la costa de Almería durante el mes de abril de 2015. Se separaron las hojas y los rizomas de *Posidonia oceanica* manualmente y se lavaron con agua dulce, manteniéndolos a temperatura ambiente durante al menos 24 h hasta alcanzar la humedad de equilibrio, tras lo que se cortaron hasta alcanzar un tamaño de partícula de 5 mm o inferior.



Figura 2. Proceso de separación manual de los tallos y rizomas de *Posidonia oceanica*

2.2. Pasteado

Se tomaron 25 g de *P. oceanica* (hojas y rizomas) y se introdujeron en un reactor de vidrio de 1L de capacidad sumergido en un baño de aceite termostatzado. Una vez terminada la reacción, se agregó agua desionizada con el fin de detener la reacción. Las fibras resultantes se filtraron y se lavaron con agua desionizada para eliminar sodio y antraquinona, tras lo cual se secaron a temperatura ambiente. Las condiciones de operación fueron temperatura de 170° C y 90 min. de cocción para ambos casos (tallos y hojas), 15% de NaOH, 0,5% de Antraquinona y L/S de 20.

2.3 Alcalinización

Se tomaron 25 g de pasta y se mezclaron con 500 mL de una solución acuosa de NaOH en un reactor de vidrio de 2L con agitación constante de 350 rpm. La concentración de la sosa cáustica fue del 30% y la temperatura de 23 °C. Después de 60 min, las fibras se separaron mediante un filtro de malla de alambre con un tamaño de abertura 400 µm y se lavaron con agua desionizada, secándose a temperatura ambiente.

2.4 Cationización

Se llevó a cabo en un reactor de vidrio esférico 1:1 termostatzado con un condensador, agitador magnético ajustable, calefacción controlada por un dispositivo electrónico de PID y una sonda Pt 100 para medir la temperatura, que se mantuvo a 70 °C. 10 g de material (material mercerizado o reducido a pasta mercerizada) se mezclaron con 500 mL de agua y 2,465 g de sodio, tras lo cual se añadieron 33,5 mL de cloruro de 3-cloro-2-hidropropiltrimetilamonio (CHPTAC) con el fin de mantener un ratio CHPTAC/AGU (unidades de glucosa anhidro) molar de 4. Las muestras recogidas fueron diluidas en agua fría para detener la reacción a los 60 min., lavadas, filtradas con filtros de malla de alambre y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.5 Análisis de las muestras cationizadas

Los contenidos de carbono y nitrógeno se determinaron por la combustión en un macroanalizador elemental LECO CNS-2000I. Sabiendo la cantidad de nitrógeno incorporado como amonio cuaternario en la celulosa por efecto del tratamiento de cationización, se determinó el grado de sustitución. Se utilizó el contenido de carbono para aplicar una corrección a errores sistemáticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de realizar los procesos de pasteo-mercerización-alkalinización de rizomas y hojas de *P. oceanica*, el porcentaje de nitrógeno incorporado en la celulosa se midió mediante análisis elemental. Encontramos que las condiciones suaves empleadas en este estudio eran suficientes para alcanzar buenos resultados, logrando grados de sustitución del orden de 0,2 para las hojas y 0,1 para los rizomas. Como puede verse, la alcalinización es más efectiva en las hojas que en los rizomas. Esto se puede explicar porque las fibras de los rizomas están formadas por microfibrillas aglomeradas con una mayor cantidad de lignina. En otras palabras, los grados más bajos de sustitución para rizomas son debido a las limitaciones de transferencia de masa. Además, la alcalinización aumenta considerablemente la superficie específica de las hojas.

4. CONCLUSIONES

Fueron suficientes condiciones suaves y tiempo bajo para producir fibras celulósicas catiónicas de *Posidonia oceánica*. Los grados de sustitución de las hojas fueron superiores a los alcanzados por los rizomas, lo que evidencia que el tejido del rizoma fue más difícil penetrar.

Las praderas de *P. oceánica* son una fuente altamente disponible de fibras celulósicas y las modificaciones químicas de las mismas no requieren de condiciones severas. La biomasa muerta que se deposita en nuestras costas tiene un enorme potencial para la fabricación de fibras celulósicas catiónicas cuyo uso podría ayudar al proceso de teñido en la industria textil o la formación de la hoja de papel.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Pablo de Olavide así como a los centros auxiliares de investigación de la Universidad Complutense de Madrid el apoyo económico así como a nivel de instrumentación gracias a los cuales se ha desarrollado este estudio.

Referencias

- [1] SEA-MATTER Project: Revalorization of coastal algae wastes in textile nonwoven industry with applications in building noise isolation. LIFE11 ENV/ES/000600, http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=4205 (accessed 14.11.16).
- [2] E.P. Knoshaug, B. Shi, T.G. Shannon, M.M. Mleziva, P.T. Pienkos, The potential of photosynthetic aquatic species as sources of useful cellulose fibers—a review, *J. App. Phycol.* 25 (2013) 1123–1134.
- [3] Y. Tang, J.N. Rosenberg, P. Bohutskyi, G. Yu, M.J. Betenbaugh, F. Wang, Microalgae as a feedstock for biofuel precursors and value-added products: Green fuels and golden opportunities, *BioResources* 11 (2016) 2850-2885.
- [4] E.G. Percival, V.A.G. Ross, Marine algal cellulose. *J. Chem. Soc.* 641 (1949) 3041-3043.
- [5] C. Aguir, M.F. M'Henni, Experimental study on carboxymethylation of cellulose extracted from *Posidonia oceanica*, *J. App. Pol. Sci.* 99 (2006) 1808-1816.

- [6] R. Khiari, M.F. Mhenni, M.N. Belgacem, E. Mauret, Valorisation of vegetal wastes as a source of cellulose and cellulose derivatives, *J. Pol. Environ.* 19 (2011) 80-89.
- [7] A. Coletti, A. Valerio, E. Vismara, *Posidonia oceanica* as a renewable lignocellulosic biomass for the synthesis of cellulose acetate and glycidyl methacrylate grafted cellulose, *Materials* 6 (2013) 2043-2058
- [8] F. Bettaieb, R. Khiari, A. Dufresne, M. Mhenni, J. Putaux, S. Boufi, Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: Properties and morphological features. *Ind. Crops Prod.* 72 (2015) 97-106.
- [9] F. Bettaieb, R. Khiari, M.L. Hassan, M.N. Belgacem, J. Bras, A. Dufresne, M.F. Mhenni, Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*, *Ind. Crops Prod.* 72 (2015) 175-182.
- [10] N. Chopin, X. Guillory, P. Weiss, J. Le Bideau, S. Collic-Jouault, Design polysaccharides of marine origin: Chemical modifications to reach advanced versatile compounds, *Curr. Org. Chem.* 18 (2014) 867-895.
- [11] S. Cansee, J. Uriyapongson, C. Watyotha, T. Thivavarnvongs, J. Varith, Amphoteric starch in simultaneous process preparation with box-behnken design for optimal conditions, *Amer. J. App. Sci.* 11 (2008) 1535-1542.
- [12] H.J. Prado, M.C. Matulewicz, Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications, *Eur. Pol. J.* 52 (2014) 53-75.
- [13] Y. Song, Y. Sun, X. Zhang, J. Zhou, L. Zhang, Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/Urea aqueous solutions as gene carriers, *Biomacromolecules* 9 (2008) 2259-2264.
- [14] L. Yan, H. Tao, P.R. Bangai, Synthesis and flocculation behavior of cationic cellulose prepared in a NaOH/urea aqueous solution, *Clean* 37 (2009) 39-44.
- [15] R. Kavaliauskaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis, Factors influencing production of cationic starches, *Carbohydr. Polym.* 73 (2008) 665-675.