

Celulose and microcellulose from sugarcane (*Saccharum* spp.) crop residues

Celulosa y microcelulosa de residuos del cultivo de caña de azúcar (*Saccharum* spp.)

López Velázquez, Liliana Y.¹; Salgado-García, Sergio^{1*}; Turrado-Saucedo, José²; Hidalgo-Moreno, Claudia I.³; Ortiz-García, Carlos F.⁴; Córdova-Sánchez, Samuel⁴; Saucedo-Corona, Alma R.²; Canché-Escamilla, Gonzalo⁵

¹Colegio de Postgraduados Campus Tabasco, Grupo MASCAÑA, ²Universidad de Guadalajara, Departamento de Madera y Celulosa. ³Colegio de Postgraduados Campus Montecillo, ⁴Universidad Popular de la Chontalpa. Cuerpo Académico de Química Verde y Desarrollo Sostenible, ⁵Centro de Investigación Científica de Yucatán Unidad de Materiales.

*Autor de correspondencia: salgados@colpos.mx

ABSTRACT

Objective: to characterize the structure, texture and thermal properties of cellulose and cellulose microfibrils (MFC) of three sugarcane (*Saccharum* spp.) crops and the development of a biocomposite.

Design/methodology/approach: the celluloses were extracted by the Kraft method and the MFCs of the cultures MEX-69-290, CP-72-2086 and MEX-68-P23, using oxidative and mechanical processes; for its characterization spectroscopic, microscopic and thermal techniques were used; and were analyzed with a completely randomized design, where the treatments were cellulose and CFM extracted from the three cultivars of sugarcane; In addition to the fusion processing of a biocomposite from polylactic acid and CMF.

Results: cellulose and CFM were obtained from the straw of the three crops, the similar quality, the percentage of moisture in the straw and the cellulose having the same behavior, the chemical composition of the cellulose is of high purity. The results of XRD and FTIR have characteristic bands and similar amounts of cellulose in the crystalline phase. TGA indicates that cellulose decomposes at higher temperatures of polylactic acid (PLA), which supports melt mixing processes.

Limitations of the study/implications: the varieties of sugarcane pajamas have different characteristics in the cellulose phase and in the CFM phase; but similar between cultivars.

Findings/conclusions: the crystallinity by XRD and the identification of functional groups by FTIR show us characteristic bands of the cell in the crystalline phase and how the amorphous part of the straw is lost without treatment, becoming more crystalline when it becomes cellulose and mostly in microcellulose; as well as the similarity that exists in the three cultivars of said components and in similar quantities. The resistance properties of the biocomposite will be affected when the CFMs are added to the polylactic acid.

Keywords: cellulose, microfibrils, XRD, TGA.

RESUMEN

Objetivo: caracterizar la estructura, textura y propiedades térmicas de celulosas y microfibras de celulosa (MFC) de tres cultivares de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) y la elaboración de un biocompuesto.

Diseño/metodología/aproximación: las celulosas fueron extraídas por el método Kraft y las MFC de los cultivares MEX-69-290, CP-72-2086 y MEX-68-P23, utilizando procesos oxidativos y mecánicos; para su caracterización se emplearon técnicas espectroscópicas, microscópicas y térmicas; y fueron analizadas con un diseño completamente al azar, donde los tratamientos fueron la celulosa y MFC extraídas de los tres cultivares de caña de azúcar; además de la elaboración por fusión de un biocompuesto a partir de ácido poliláctico y las MCF.

Resultados: se obtuvieron celulosa y MFC de la paja de los tres cultivares con valores semejantes de humedad en la paja y la celulosa. La composición química de la celulosa fue de alta pureza. Los resultados de XRD y FTIR mostraron bandas características y cantidades similares de celulosa en fase cristalina. TGA indica que la celulosa se descompone a temperaturas más altas de ácido poliláctico (PLA), lo que apoya los procesos de mezcla en fusión.

Limitaciones del estudio/implicaciones: las variedades de paja de caña de azúcar presentan características diferentes en la fase de celulosa y en fase de MFC; pero similar entre cultivares.

Hallazgos/conclusiones: la cristalinidad mediante XRD y la identificación de grupos funcionales por FTIR registraron bandas características de celulosa en fase cristalina y cómo se va perdiendo la parte amorfa de la paja sin tratamiento, volviéndose más cristalina al convertirse en celulosa y mayormente en microcelulosa; así como también la similitud que existe en las tres cultivares de dichos componentes y en cantidades semejantes. Las propiedades de resistencia del biocompuesto se vieron afectadas cuando las MFC's se agregaron al ácido poliláctico.

Palabras clave: Celulosa, Microfibras, XRD, TGA.

sicas y químicas de la celulosa de la paja de diferentes cultivares de caña de azúcar. De ahí, la importancia de generar más información sobre la caracterización de la celulosa y la microcelulosa a partir de tres cultivares de caña de azúcar (*Citrus × aurantifolia* (Christm) Swingle) para mejorar las propiedades de algunos biomateriales de interés para la industria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recogieron muestras de paja de plantaciones maduras de caña de azúcar en el poblado C-31 (Gral. Francisco Villa) en Tabasco, México, que suministra caña de azúcar al ingenio Presidente Benito Juárez. Las puntas del tallo y las hojas secas se recolectaron de los cultivares Mex-69-290, CP-72-2086 y Mex-68-P-23. La paja de cada cultivar se cortó en tiras de 1.0 cm y se almacenaron en bolsas de plástico hasta su uso respectivo. La celulosa se obtuvo con el método kraft (cocción con licor blanco) y el blanqueo de acuerdo a lo establecido en las normas TAPPI (2014). La producción de micropartículas se llevó a cabo en dos etapas a partir de las cuales se elaboró un biocompuesto.

Caracterización de paja, celulosa y microcelulosa

La celulosa extraída de la paja de caña de azúcar se sometió a un proceso de oxidación (con peryodato de sodio y clorito de sodio) para la obtención de microfibras de celulosa (CMF) de acuerdo con el método descrito por Liu *et al.* (2012). Las muestras obtenidas de las oxidaciones anteriores se centrifugaron durante 30 min a 3000 rpm y se secaron en un liofilizador durante 72 h. Las variables de estudio para la paja, celulosa y microcelulosa fueron las siguientes:

INTRODUCCIÓN

En la última década, ha crecido el interés en el uso de material biodegradable y renovable que proviene de los desechos agrícolas, en la industria de la caña de azúcar se genera bagazo y paja, este último es el desecho generado durante la cosecha mecanizada de la caña de azúcar (*Saccharum* spp.) y que permanece en el campo (hojas verdes, hojas secas, puntas y trozos de tallos). Con referencia al bagazo, hay mucha información relacionada con su uso como papel, fuente de energía cuando se quema en las calderas de fábrica, y etanol de segunda generación (Salgado *et al.*, 2014). Con referencia a la paja de caña de azúcar, hay poca información a pesar de generar 18.2 t ha⁻¹ por año, que contiene 39.5% de celulosa (Hurter, 2001), y en el mejor de los casos se deja en el campo para contribuir al reciclaje de nutrientes; sin embargo, es eliminado mediante la requema para facilitar el trabajo agrícola subsecuente (Salgado *et al.*, 2013). Las hojas secas están compuestas químicamente de celulosa (45.13%), lignina (14.11%), cenizas (8.03%) y humedad (9.67%). Existen algunas referencias en la literatura sobre el papel artesanal hechas de paja de caña de azúcar (Salgado *et al.*, 2017); sin embargo, todavía no hay suficiente información sobre las características fí-

Caracterización estructural. Se realizó a través de tres métodos (Canché et al., 2005).

Identificación de fases cristalinas. Mediante la difracción de rayos X (DRX), se realizaron tres réplicas para cada cultivar de caña de azúcar (aproximadamente 100 mg), con difractómetro Bruker D8-Advance, Bragg.

Identificación de grupos funcionales a través de la espectroscopía de transformación de Fourier (FTR). Para esto, se hicieron tres réplicas para cada cultivar de caña de azúcar. En un equipo de infrarrojos (Thermo Scientific™ Modelo Nicolet 8700). Posteriormente, se colocaron en una CARNER PLATEN 1 Modelo 3851-0.

Análisis termogravimétrico (TGA). Se realizaron tres repeticiones para cada cultivar de caña de azúcar (aproximadamente 5 mg) en un equipo Perkin Elmer™ Modelo 8000.

Análisis morfológico por tamaño de partícula. Se determinó con dos métodos microscópicos. Las fibras crudas y cocidas se analizaron con un Microscopio Analizador de Imagen marca Leica™, y mediante SEM (Microscopio electrónico de barrido) (JEOL JSM 5910LV™) en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, con la técnica utilizada por Canché et al. (2005).

Evaluación de las propiedades mecánicas del biocompuesto

La preparación de las películas de ácido poliláctico (PLA) con micro celulosa se realizó por el método de fusión usando 0, 1 y 2% de microcelulosa con cinco repeticiones. La disolución de PLA se realizó con cloroformo. Esta solución se colocó en una prensa Plasti Corder en la que se formaron gránulos y luego se fundieron en la prensa térmica marca Carver, el molde utilizado fue el de pruebas a tensión de materiales compuestos reforzados, aplicando temperatura y presión para formar las probetas de 70 mm de largo y 10 mm de espesor. Las propiedades mecánicas se determinaron de acuerdo con los índices de resistencia a la tracción, elasticidad y alargamiento en una Máquina universal Marca Instron Modelo 5500 R. Vel: 1 mm/min y separación inicial: 6.5 cm (Canché et al., 2005). Con los datos, se realizó un análisis de varianza con un diseño de bloques completamente al azar para las propiedades mecánicas del biocompuesto y la prueba de rango múltiple de medias de Tukey, usando el paquete estadístico SAS versión 9.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural de paja, celulosa y microcelulosa

Composición química de la celulosa. Los cultivares CP-72-2086 y Mex-68-P23 presentaron alto contenido de β -celulosa con 98.82 y 90.0%, respectivamente; además de 1.18 y 1.0% γ -celulosa, lo que indica alta pureza en la estructura de la celulosa de ambos cultivares. Esta composición difiere de la encontrada para el cultivar Mex 69-290, que se caracterizó por presentar una composición más heterogénea con 74.0% de α -celulosa, 16.7% de β -celulosa, y 9.3% de γ -celulosa. Los resultados, de α -celulosa, superan al 41.67 % reportado para el bagazo de caña y al 43.14% de la hoja del maíz (*Zea mays* L.) por Prado-Martínez et al. (2012), y al 32-44% de α -celulosa reportado para bagazo de caña de por Hurter (2001). Por lo cual, se ratifica el potencial de la celulosa extraída de la paja de caña de azúcar.

La identificación de fases cristalinas (Figura 1a), se muestran los difractogramas de paja de caña de azúcar, en los que se encuentran picos que corresponden a las características de las paredes celulares, desde las cuales se aprecian las regiones amorfas. La Figura 1b muestra los picos correspondientes a la celulosa en fase cristalina (Morán et al., 2008; Popescu et al., 2010). En la Figura 1c, se puede ver que cuanto mayor es el tratamiento físico, es decir, en fase de microfibras de celulosa (CMF), se obtiene mayor cristalinidad mediante una mejor definición de los picos de difractograma, que anteriormente estaban en un estado amorfo (Coates, 2000).

Identificación de grupos funcionales. En el análisis de interferogramas (Figura 2), no se encontraron diferencias entre los espectros infrarrojos de las muestras de microcelulosa de los tres cultivares estudiados. Se observaron picos similares de 3390 y 3400 cm^{-1} , lo que se debe a las vibraciones de estiramiento característico de los enlaces O-H presentes en celulosa, hemicelulosa y lignina, como lo señalan Elazzouzi et al. (2008) y Morán et al. (2008). La intensidad de las bandas a 2884, 2885 y 2872 cm^{-1} , se atribuye a los enlaces C-H, que pertenecen a alquilos y alifáticos, presentes en celulosa, hemicelulosa y lignina (Popescu et al., 2010). El pico de 1626 cm^{-1} está relacionado con los enlaces C=O de la cetona (pectinas y gomas) presentes en la hemicelulosa de acuerdo con lo observado por Popescu et al. (2010); mientras que el pico de 1602 y 1614 cm^{-1} se asigna al enlace C=C de las vibraciones de estiramiento de los anillos aromáticos de lignina (Coates, 2000). El pico 1405 cm^{-1} corresponde

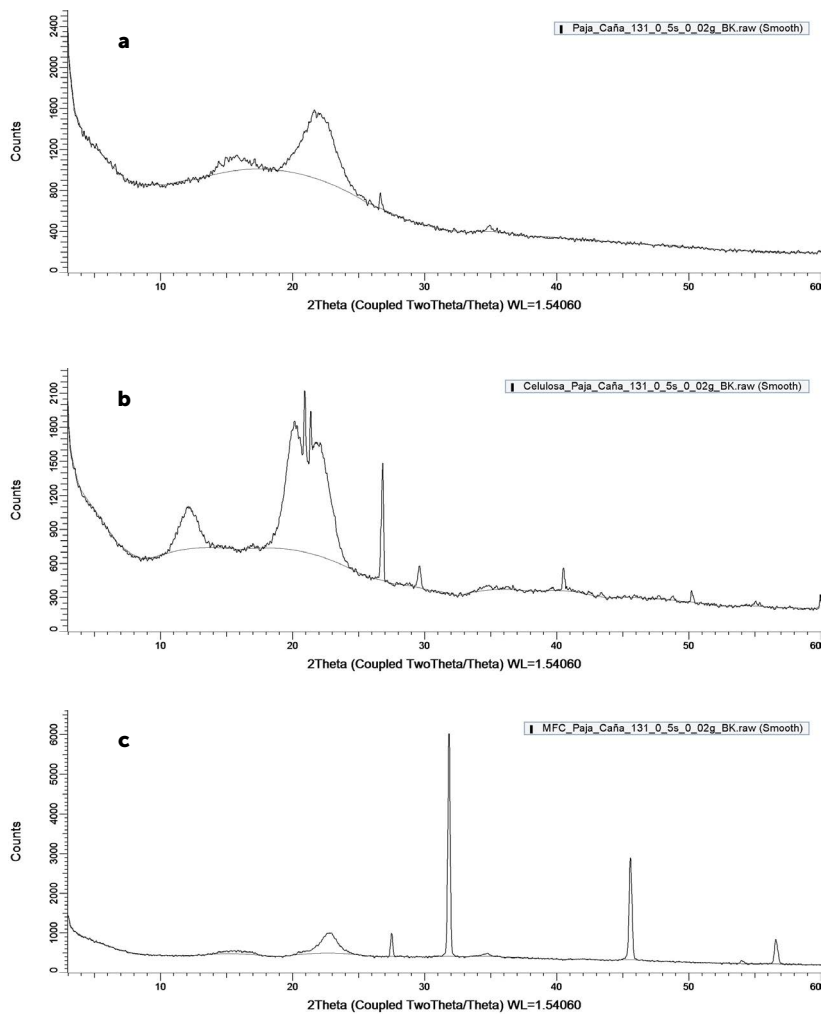


Figura 1. Difractogramas de a) paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) sin tratamiento, b) celulosa extraída de paja de caña de azúcar, y c) microfibras de celulosa de los cultivares Mex-69-290, Mex-68-P23 y CP-72-2086.

a las vibraciones de enlace C-H de CH₂ (1); y finalmente la banda 1046 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de los enlaces C-H de los anillos aromáticos (Coates, 2000).

El análisis termogravimétrico, representado por el porcentaje de masa residual en el que la derivada del peso refleja los picos máximos de descomposición de la microcelulosa extraída de la paja de la caña de azúcar, se muestra en la Figura 3, reflejando tres regiones, la primera región muestra una pérdida de masa a 100 °C de aproximadamente 4% p/p asociada con la pérdida de agua debido a la evaporación. La segunda región presenta una pérdida de masa del 36% del material que comienza a una temperatura de 200 °C hasta alcanzar 300 °C, lo que está asociado con la descomposición de la celulosa, que es un comportamiento diferente reportado por Morán *et al.* (2008) y Espitia (2010), quienes describen la descomposición de la nanocelulosa a partir de 303 °C; y la tercer región, muestra una pérdida de masa del 10%, que comienza después de 300 °C y culmina a 500 °C.

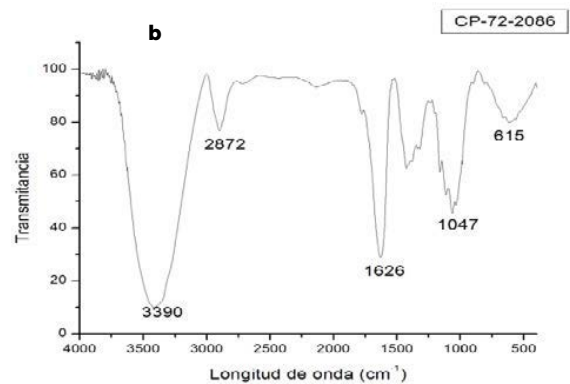
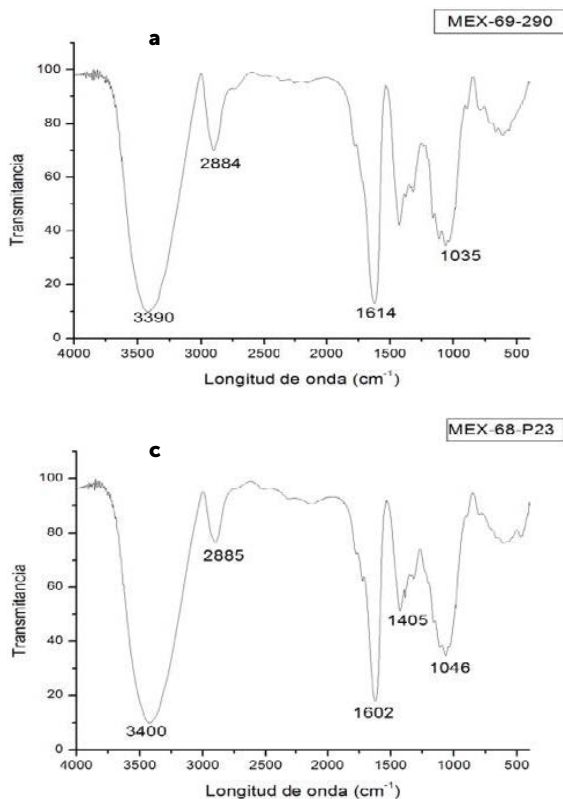


Figura 2. Interferogramas de la microcelulosa extraída de la paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) de los cultivares a) Mex-69-290, b) CP-72-2086, y c) Mex-68-P23.

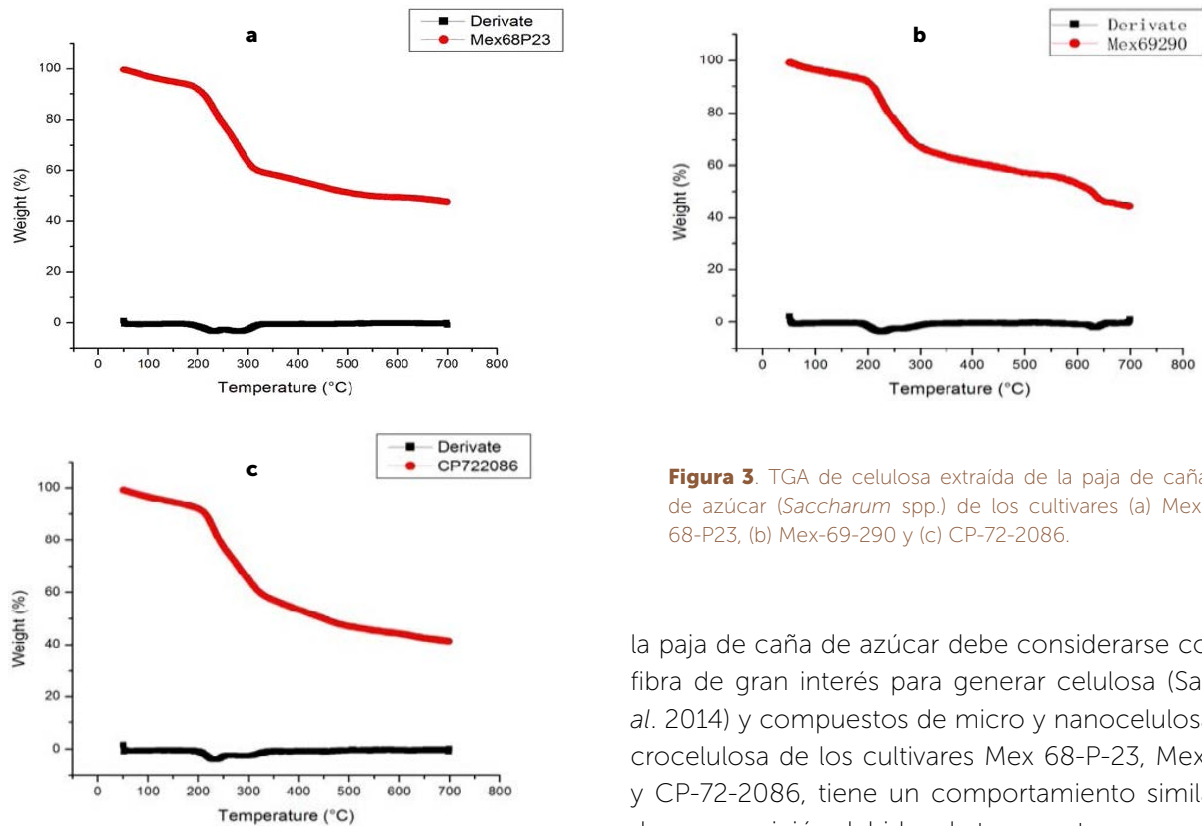


Figura 3. TGA de celulosa extraída de la paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) de los cultivares (a) Mex-68-P23, (b) Mex-69-290 y (c) CP-72-2086.

Finalmente, el 50% del material que queda después de la descomposición térmica de la celulosa son cenizas como fósforo, calcio, entre otros materiales inorgánicos. Estos resultados han permitido deducir que la celulosa obtenida puede usarse como relleno en la preparación de nanocompuestos con polímeros termoplásticos como el polietileno o el polipropileno, ya que su descomposición térmica comienza a temperaturas más altas que estos polímeros, por lo tanto, había logrado un soporte durante el procesos de mezcla en estado fundido sin descomposición. Debido a su alta disponibilidad,

la paja de caña de azúcar debe considerarse como una fibra de gran interés para generar celulosa (Salgado et al. 2014) y compuestos de micro y nanocelulosa. La microcelulosa de los cultivares Mex 68-P-23, Mex 69-290 y CP-72-2086, tiene un comportamiento similar en su descomposición debido a la temperatura.

Caracterización morfológica de las fibras

Las fibras observadas en el Microscopio Analizador de Imagen posterior a cada etapa de extracción (Figura 4), permitieron detectar anillos característicos de la fibra de la paja caña de azúcar posterior a la cocción (Figura 4b), apreciando en las micrografías la separación gradual de las fibras al ser sometidas a los tratamientos químicos de cocción con sosa y a los tratamientos mecánicos de desfibrilación y refinado (Figura 4 c y d). Estas fibras presentan diversos tamaños alcanzando más de 600 μm , tal como lo reportaron Salgado et al. (2017).

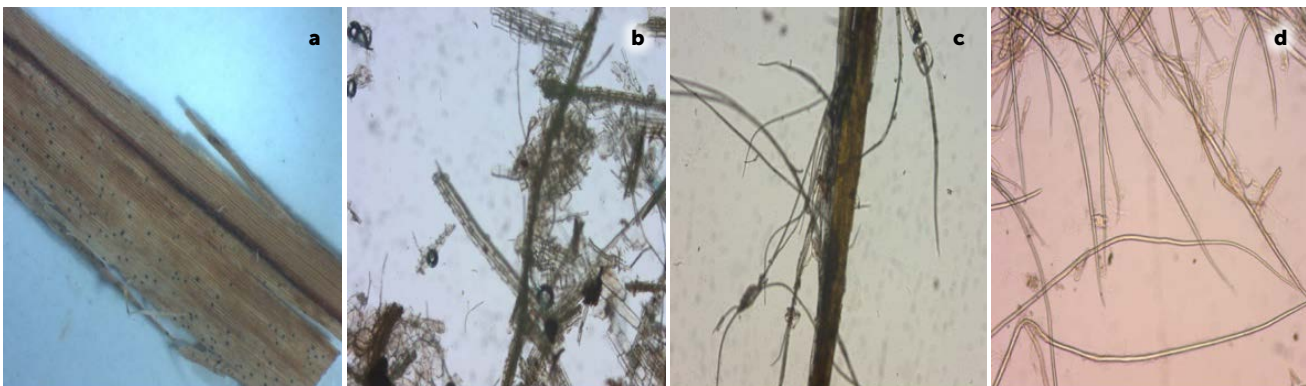


Figura 4. Micrografías de a) fibra de la paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) sin tratamiento, b) fibras de celulosa después de la cocción con hidróxido de sodio 100X, c) fibras de celulosa después de la desfibrilación, y d) fibra de celulosa después del blanqueo y refinado a 10X.

En las micrografías obtenidas por SEM (Figura 5), se puede observar que el diámetro de las fibras es mayor a una micra y su longitud en las fibras separadas es menor a una micra. En este caso, el método de oxidaciones, permitió obtener partículas de microcelulosa. En el futuro, para alcanzar un tamaño de nanocelulosa es necesario una mejor dispersión de las partículas para lograr su observación, debido a la aglomeración de las mismas por su carga eléctrica que impiden su detección (Bonilla *et al.*, 2014).

Evaluación del biocompuesto

En el porcentaje de MFC's, se logró una disminución en el índice de estrés de PLA y este comportamiento fue similar entre los cultivares estudiados. Los resultados del módulo de elasticidad presentaron microfibras de celulosa (MFC) altamente significativas de los cultivares Mex-68-P-23 y Mex-69-290 (Cuadro 1). La prueba de Tukey indica que solo a partir del 2% de MFC, el módulo de elasticidad del PLA había logrado un aumento en la resistencia a deformación de los microcompuestos (Figura 6), lo cual se refieren al fallo de los materiales poliméricos por mala adhesión

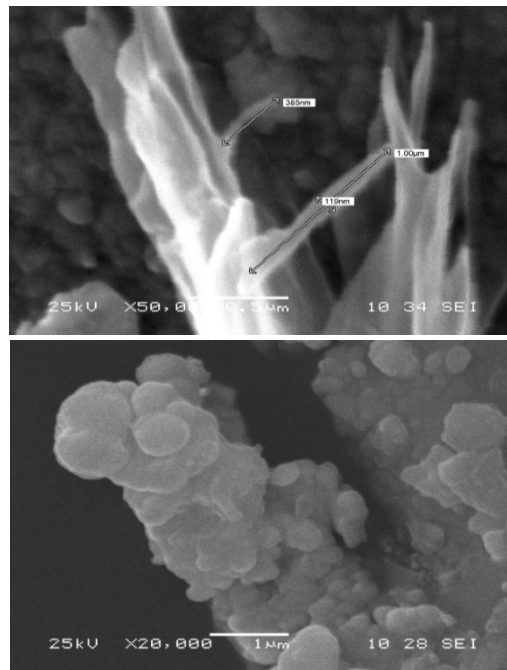


Figura 5. Micrografías tomadas en ESM de microfibras de celulosa de (*Saccharum spp.*).



Figura 6. Biocompuesto elaborado de PLA con 2% de MFC.

entre la matriz y las partículas, ya que dichas partículas deben agregarse en cantidades de hasta 60% por peso (Arias, 2004).

La resistencia al microcompuesto está dada por sus propiedades mecánicas, que se afectaron por la adición de MFC de la paja de la caña de azúcar; lo que se atribuye a la falta de adhesión de los MFC's, lo que podría generar microgrietas, lo que facilitó la ruptura de la película y, por lo tanto, disminuyó su resistencia. Este mismo efecto fue reportado por Pothan *et al.* (1997) y por Quesada *et al.* (2005), en el refuerzo de compuestos de poliéster con fibra corta de plátano; que observaron que los extremos de las fibras en concentraciones >10%, o <10% hacen que actúen como generadores de concentración de tensión, lo que podría ocasionar microgrietas que descomponen el material que se someterá a un esfuerzo. Quesada *et al.* (2005), informaron que al emplear en resinas de poliéster, fibras de rastrojo de piña como refuerzo, la resistencia al estrés por tracción dependía del contenido de fibra; por lo tanto, los materiales con longitud de fibra de 1.0 mm han logrado un ligero aumento de solo 10%, pero en

Cuadro 1. Índice de estrés, módulo de elasticidad e índice de alargamiento.						
CMF (%)	Índice de estrés (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)		Índice de elongación (%)	
	Mex-68-P-23	Mex-69-290	Mex-68-P-23	Mex-69-290	Mex-68-P-23	Mex-69-290
0	38.08 a	38.08 a	2201.4 b	2201.4 a	1.9 a	1.9 a
1	19.87 b	25.05 b	2076.5 b	2215.1 a	1.1 b	1.3 b
2	16.43 c	8.84 c	2566.4 a	2608.0 a	0.8 b	0.5 c
Media (%)	24.36	24.29	2281.4	2341.7	1.60	1.23
CV (%)	3.0	4.5	4.6	7.0	6.6	10.2
F Prob. of T.	0.0001**	0.0001**	0.0032**	0.03 NS	0.0001**	0.0001**
MSD	1.8	2.7	265.8	411.1	0.2046	0.3125

**Altamente significativa

† Los medias con la misma literal dentro de la columna son estadísticamente iguales. Tukey ($P \leq 0.05$).

porcentajes mayores, han permitido disminuir las propiedades de tensión del material compuesto, lo que supone que a concentraciones de fibra \leq al 10%, puede tener problemas en la dispersión y las interacciones fibra-fibra.

CONCLUSIONES

La paja de (*Saccharum* spp.) de los cultivos CP-72-2086 y Mex-68-P23 presentaron alto contenido de α -celulosa en comparación a Mex 69-290. La celulosa de la paja es de alta pureza. La similitud entre las celulosas y MFC's obtenidas de los tres cultivos analizados y de acuerdo con el análisis térmico de la celulosa, indican que puede usarse como relleno en la preparación de biocompuestos, con polímeros como el PLA. Las propiedades de resistencia del biocompuesto se vieron afectadas cuando las MFC's se agregaron al polímero, siendo posiblemente partículas de un tamaño muy grande que favoreció la ruptura o fractura de las probetas.

LITERATURA CITADA

- Arias, M. S. L. (2004). Falla de los materiales compuestos laminados. *Revista Scientia et Technica*. 10(25): 113-117.
- Bonilla, E., Díaz, B., Kleeberg, F., and Noriega, M. T. (2014). Continuous improvement of processes: tools and techniques. Lima: University of Lima, Editorial Fund. 33: 37-50.
- Canché, G., de los Santos J. M., Andrade S., and Gómez, R. (2005). Production of cellulose from banana plant agricultural waste. *Información Tecnológica*. 16(1): 83-88.
- Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers (Ed.) John Wiley and Sons Ltd, Chichester. Pp. 1815- 1837.
- Elazzouzi, H., Nishiyama, S. Y., Putaux, J. L., Heux, L., Dubreuil, F., and Rochas, C. (2008). The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules*. 9(1): 57-65.
- Hurter, W. R. (2001). Nonwood plant fiber uses in papermaking. Hurter Consult Incorporated. Extracted from "Agricultural Residues", Tappi. 1997. Non wood fibers short course notes, updated and expanded.
- Liu, X., Wang, L., Song, X., Song, H., Zhao, J. R., and Wang, S. (2012). A kinetic model for oxidative degradation of bagasse pulp fiber by sodium periodate: *Carbohydr. Polym.* 90: 218-223.
- Morán, J. I., Vera, A., Cyras, V. P., and Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. 15(1): 149-159.
- Popescu, C. M., Popescu, M. C., and Vasile, C. (2010). Structural changes in biodegraded lime Wood. *Carbohydrate Polymers Journal*. 79(2): 362-372.
- Pothan, L. A., Thomas S., and Neelakantan, N. (1997). Short Banana Fiber Reinforced Polyester Composites: mechanical, Failure and Aging Characteristics. *J. Reinforced Plastics & Composites*. 16(8): 744-765.
- Prado-Martínez, M., Anzaldo-Hernández, J., Becerra-Aguilar, B., Palacios-Juárez, H., Vargas-Radillo, J. J. y Rentería-Urquiza, M. (2012). Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera y bosques*. 18(3): 37-51.
- Quesada, S. K., Alvarado, A. P., Sibaja, B. R. y Vega, B. J. (2005). Utilización de las fibras del rastrojo de piña (*Ananas comusus*, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 6(2): 157-179.
- Salgado, G.S., Lagunes, E.L.C., Núñez, E.R., Ortiz, G.C.F., Bucio, A.L. y Aranda I.E.M. (2013). CAÑA DE AZUCAR: Producción sustentable. BBA, Colegio de Postgraduados-Mundi Prensa. México, D.F. 520 p.
- Salgado, G. S., Aranda, I. E. M., Castelán, E. M., Ortiz, L. H., Palma, L. D. J. y Córdova, S. S. (2014). Qué hacer con la paja de la cosecha mecanizada de la caña de azúcar. *Agroproductividad*. 7(2):3-7.
- Salgado, G. S., Córdova S. S., Turrado, S. J., Saucedo, C. A. R., Fuentes, M. J. G., García, E. Y., López, V. L. Y., García, A. S. K. y García, A. N. K. (2017). Papel artesanal de paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.). *Agroproductividad*. 10(11): 48-53.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). (2014). Freeness of pulp. Canadian Standar Method. Norcross, GA. USA.

