

Artículo

Biorrefinería de residuos de marea. Obtención de celulosa de alta pureza



M^a Lourdes Campaña¹, Antonio Tijero², Roberto Aguado², María M. López¹ y Ana Moral^{1*}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad Ciencias Experimentales, Universidad Pablo de Olavide. Ctra. Utrera, Km 1. 41013 Sevilla. *e-mail: amoram@upo.es

² Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid. Av. Complutense s/n, 28040. Madrid – España.

Palabras clave: macroalgas, residuos de marea, celulosa

RESUMEN

Cada semana de verano se recogen más de doce toneladas de macroalgas de las playas, que si no son retiradas de la arena a diario, se descomponen generando malos olores, así como otros problemas asociados a la contaminación costera. Esto provoca un elevado impacto medioambiental y económico, que finalmente repercute en el turismo, y por ende, en la economía de la zona.

El objetivo de este estudio es obtener fibras celulósicas de alta pureza a partir de residuos de marea con aplicaciones biotecnológicas en las industrias cosmética y farmacéutica. Esto supondría obtener productos de gran valor añadido a partir de lo que actualmente se considera y trata como residuos sólidos urbanos (en adelante, RSU) y que además, minimizarían el impacto medioambiental de los actuales métodos de obtención de celulosa.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

La crisis económica y energética en la que nos encontramos inmersos, nos obliga a la búsqueda de nuevas fuentes de obtención de recursos naturales diferentes a los que existen en la actualidad.

La obtención de celulosa no se escapa de este interés, y la actividad investigadora en torno a éste polímero se ha ido alejando de los tradicionales métodos de obtención a partir de fibras madereras de árboles y especies vegetales superiores [1] que ejercen una gran presión sobre bosques y que son una de las causas de deforestación [2]. Debido a esto, se están investigando otros métodos de extracción de celulosa a partir de materias primas no leñosas, estudiando la obtención de celulosa a partir de residuos agroindustriales [3], plantas herbáceas no leñosas [4], bagazo [5] y cepas aisladas del hongo filamentoso *Aspergillus versicolor* [6].

1.2 Extracción de celulosa en macroalgas

Actualmente no existen muchos estudios sobre la extracción de celulosa de algas, aspecto cuanto menos curioso ya que éstas, o no poseen lignina en su pared celular, o su contenido es muy bajo, como el encontrado en el alga roja *Calliarthron cheilosporioides*

[7], y que supone una ventaja respecto al uso de especies vegetales terrestres.

Además, la celulosa presente en algas presenta propiedades estructurales y químicas similares a las especies terrestres, entre ellas cabe destacar la constitución por monómeros de D-glucosa, que muestra patrones de absorción cuando se le aplica técnicas de difracción de rayos X (DRX) análogos a los de las fibras del algodón [8].

1.3 Aplicaciones

Existen estudios [9] del alga verde *Cladophora sp.*, que describen al polvo de celulosa de este alga como un componente ideal con funciones excipientes y reguladoras de la viscosidad, muy útil en la fabricación de hidrogeles y comprimidos [10] en la industria farmacéutica.

Desde hace unos años se utiliza la celulosa extraída de algas en parafarmacia y cosmética como gelificante en cremas y champús [11]. Esto plantea la hipótesis de que en un futuro, los bloomings de algas puedan dejar de considerarse un problema medioambiental, para convertirse en objeto de interés, ya que actualmente son tratados como RSU [12], recogidos por el personal de limpieza y llevados a vertederos para usarlos en procesos de compostaje [13].

1.4 Aspectos concretos

En el presente estudio se utilizan residuos de marea recogidos de la “Playa de las Canteras” en Las Palmas de Gran Canaria. Este es uno de los arenales mejor valorados de España, que ha izado la bandera azul desde el año 1989, ha sido galardonada con la “Q de Calidad Turística”, obtuvo el Certificado de Accesibilidad Universal en el año 2012 y se encuentra certificada bajo la norma UNE-EN ISO 14001:2004 de Sistemas de Gestión Ambiental desde el 2004 [14].

La “Playa de las Canteras” se ubica en el norte de la ciudad, cuenta con una extensión de unos 3 km de longitud de arena dorada y aguas tranquilas. Posee un arrecife calcáreo de más de 100.000 años de antigüedad, situado a unos 200 m de la orilla, que constituye un rompeolas natural. Además de todo ello, su temperatura media anual ronda los 20 °C, favoreciendo un ecosistema único con gran riqueza de flora y fauna [15].

Principalmente, se distinguen 2 especies de algas características del medio submareal del ecosistema, que pertenece al hábitat costero declarado “de Interés Comunitario” bajo la Directiva 92/43 del Consejo de las Comunidades Europeas [16], que son los “Bancos de arenas cubiertos permanentemente por agua marina poco profunda”, y que aparecen en la Figura 1.



Figura 1: Izqda: *Cymodocea nodosa*, que forma las praderas submarinas conocidas como “sebadales” [17]. Fuente: <http://sebadales.org/>. Dcha: *Cymopolia barbata*. Fuente: <http://www.figurasdeprotecciondegrancanaria.es/fotos.php?tipo=floram&id=3>.

Además de éstas, en el medio intermareal se encuentran otras algas verdes, pardas y rojas cespitosas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de las muestras

Las muestras de residuos de marea empleadas en este estudio fueron recogidas en el mes de septiembre de 2013 de la “Playa de Las Canteras” (Las Palmas de Gran Canaria). Seguidamente se lavaron con agua dulce para eliminar arenas y posibles basuras y se dejaron secar en estufa durante 7 días a 60 °C de temperatura.

2.2 Extracción de la celulosa

Se diseñó un protocolo de extracción inicial de la celulosa basado en conocimientos experimentales previos de extracción limpia de materias primas vegetales y en bibliografía [18,19] que utiliza peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como reactivo principal, además de hidróxido de sodio (NaOH), sulfato de magnesio (MgSO₄) y ácido dietiltriaminopentaacético (DTPA) como agentes activadores y conservadores de la celulosa.

Del mismo modo, se definieron unas condiciones mínimas (ensayo 1) y máximas (ensayo 2) de tratamiento de las muestras de residuos de marea, y que se resumen en la Tabla 1, siendo P el porcentaje de peróxido de hidrógeno sobre peso seco de pasta, Te la temperatura de reacción y t_i el tiempo de reacción de los reactivos.

Tabla 1. Equivalencia de las variables usadas en los ensayos.

Ensayo	P (%)	Te (°C)	t _i (min)
1	1	50	30
2	6	70	90

2.3 Experimental

Seguido al tratamiento con peróxido de hidrógeno, las muestras se homogeneizaron y se siguieron los standards TAPPI [20]. La

determinación de la humedad se realizó según la norma TAPPI T 256.

2.3.1 Cenizas

La cuantificación del contenido de cenizas es importante cuando la suma de los restantes datos analíticos difiere mucho del 100%. Se realiza según la norma TAPPI T 211 y consiste en pesar una cantidad de muestra en crisoles previamente fríos, secos y tarados e introducirlos durante 3 horas en mufla a 575 ± 25 °C. Tras ello se enfrían en el desecador y se pesan.

2.3.2. Extraíbles con etanol: benceno

Este análisis consigue extraer sustancias no solubles en agua como pigmentos de clorofila, resinas, ceras, grasas, aceites, etc. Se realiza de acuerdo a la norma TAPPI T 204, consistente en pesar una cantidad de muestra, que se introduce en un cartucho de papel de filtro que se coloca en extractor Soxhlet donde se coloca un matraz Erlenmeyer previamente tarado y el disolvente etanol:benceno en proporción 1:2. La extracción finaliza cuando no se aprecia coloración en el disolvente. El contenido en pigmentos se determina por diferencia de pesos entre el matraz antes y después de la extracción.

2.3.3 Solubilidad en agua caliente

El agua, a diferencia del etanol: benceno, solubiliza o aumenta la solubilidad de sales minerales, almidón, proteínas, gomas, taninos, etc. Se realiza siguiendo la norma TAPPI T 257, consistente en pesar una cantidad de muestra en vaso de precipitado al que se le añaden 100 ml de agua y se coloca tapado con un vidrio de reloj en un baño de agua caliente a 100 °C durante 3 horas, agitando cada media hora aproximadamente. Tras ello, las muestras se filtran, y se dejan secar en estufa a 105°C durante 24 horas antes de ser pesadas.

2.3.4 Holocelulosa

Basado en el método descrito por Wise & Murphy [21], el que el dióxido de carbono que se desprende en el tratamiento con clorito sódico, ataca y disuelve la lignina, de manera que permanecen inalterados los hidratos de carbono. Para ello se pesa una cantidad de muestra en un Erlenmeyer previamente frío, seco y tarado al que se le echa 160 ml de agua y se introduce al baño maría a 80°C. Una vez calentado, se añaden 10 gotas de ácido acético glacial y 1,5 g de clorito sódico, se agita suavemente y se tapa con un Erlenmeyer pequeño de 100 ml. Se realizan 3 tratamientos, tras los cuales se filtra el contenido y se deja secar en estufa a 105°C durante 24 horas antes de ser pesado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras realizar los ensayos de extracción de celulosa, se obtienen los resultados que figuran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados para condiciones máxima y mínima.

Experimento	Ensayo 1	Ensayo 2
% Cenizas	15,97075785	18,93943333
% Extraíbles etanol:benceno	3,066099244	1,525309268
% Solubilidad en agua caliente	90,3122437	80,94915518
% Holocelulosa	92,80795075	96,52804842

Como se puede apreciar, se obtienen buenos resultados de extracción de holocelulosa en ambos ensayos; aunque los resultados óptimos corresponden a las condiciones mínimas de tratamiento del Ensayo 2: 1% de concentración de peróxido de hidrógeno a 50°C durante 30 minutos.

Esto puede deberse a que en el Ensayo 1, el peróxido de hidrógeno ha podido dañar la estructura de celulosa de las macroalgas de las muestras de residuos de marea.

4. CONCLUSIONES

Tras realizar extracciones sucesivas con agua caliente y etanol-benceno se obtiene una cantidad elevada de holocelulosa de los residuos de marea con la pureza adecuada para aplicaciones en diversos sectores industriales (cosmética, farmacéutica,...).

Como tratamiento previo a la extracción es mejor emplear concentración de peróxido, temperatura y tiempo bajas para evitar la degradación de la celulosa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gilarranz, M. A., Oliet, M., Rodríguez, F., & Tijero, J. (1999). Methanol-based pulping of eucalyptus globulus. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(3), 515-521.
- [2] Geist, H. J., & Lambin, E. F. (2002). Proximate Causes and Underlying Driving Forces of Tropical Deforestation Tropical forests are disappearing as the result of many pressures, both local and regional, acting in various combinations in different geographical locations. *BioScience*, 52(2), 143-150.
- [3] Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42, 480-488.
- [4] Alila, S., Besbes, I., Vilar, M. R., Mutjé, P., & Boufi, S. (2013). Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): a comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41, 250-259.
- [5] Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., ... & Liu, Y. (2012). Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate polymers*, 90(4), 1609-1613.
- [6] Qaisar, S., Zohra, R. R., Aman, A., & Qader, S. A. U. (2014). Enhanced production of cellulose degrading CMCase by newly isolated strain of *Aspergillus versicolor*. *Carbohydrate Polymers*.
- [7] Martone, P. T., Estevez, J. M., Lu, F., Ruel, K., Denny, M. W., Somerville, C., & Ralph, J. (2009). Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture. *Current Biology*, 19(2), 169-175.
- [8] Percival, E. G. V., & Ross, A. G. (1949). 641. Marine algal cellulose. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3041-3043.
- [9] Mhryanyan, A., Edsman, K., & Strømme, M. (2007). Rheological properties of cellulose hydrogels prepared from *Cladophora* cellulose powder. *Food hydrocolloids*, 21(2), 267-272.
- [10] Gustafsson, C., Lennholm, H., Iversen, T., & Nyström, C. (2003). Evaluation of surface and bulk characteristics of cellulose I powders in relation to compaction behavior and tablet properties. *Drug development and industrial pharmacy*, 29(10), 1095-1107.
- [11] Mhryanyan, A. (2011). Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2449-2460.
- [12] <http://www.laspalmasgc.es/views/Servicios/MedioAmbiente/Playas/>
- [13] <http://files.chiclan.es/medioambiente/playa/ima/IMA-08-01.pdf>
- [14] http://www.playasdelaspalmasgc.es/n_items.asp?id=3979
- [15] http://www.playasdelaspalmasgc.es/n_items.asp?id=3127&txt=Informaci%F3n%20Las%20Canteras
- [16] EL CONSEJO, D. L. C. E. (1992). Directiva 92/43/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1992, relativa a la conservación de los hábitats naturales y de la fauna y flora silvestres. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, 7-50.
- [17] Carrillo, J. A., & Rodríguez, M. C. G. (1980). *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson (Zannichelliaceae) y las praderas submarinas o 'Sebadales' en el archipelago Canario. *Vieraea*, 8(2), 365-376.
- [18] Clemente Nicolucci, Carmignano di Brenta, Archille Monegato (1995). Paper comprising cellulose fiber and seaweed particles in integral form. Patent Number: 5.472.569. Dec. 5, 1995
- [19] Park, J. H., & You, H. C. (2009). *U.S. Patent No. 7,622,019*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [20] TAPPI Standards. TAPPI Test Methods. Atlanta. (1997).
- [21] Wise, L.E., Murphy, M., D'Addieco, A., *Paper Trade J.* 122 (2): 35 (1946).