

DESARROLLO DE MATERIALES BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN: VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES LIGNOCELULÓSICOS

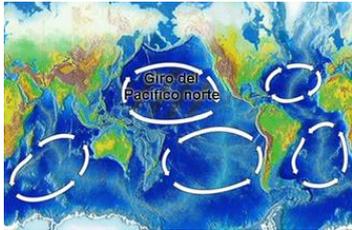
RODRIGO ORTEGA TORO Ph.D.

Prof. Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Bogotá D.C. Colombia

rodrigo.ortega.toro@gmail.com

- Investigación en marco de la temática 3 de Medio Ambiente.
- Desarrollo de materiales Biodegradables:
 - Reducción de plásticos convencionales (PE, PP, PET).
 - Aprovechamiento de residuos agroindustriales lignocelulósicos.



- Componentes del curso virtual de Biomateriales: UNAD.
- Componentes del curso virtual Food Packaging: UNAD.
- Retroalimentación con otros investigadores mediante redes sociales como ResearchGate y plataformas virtuales.
- Orientación de Webconferences mediante plataforma virtual de la UNAD.
- Se han organizado foros virtuales como I y II Foro en Tendencia e Innovación de la Industria Alimentaria en 2016 y 2017.
- Diseño de Objetos Virtuales de Aprendizaje donde se enfatiza la importancia del aprovechamiento de residuos agroindustriales y de polímeros biodegradables.

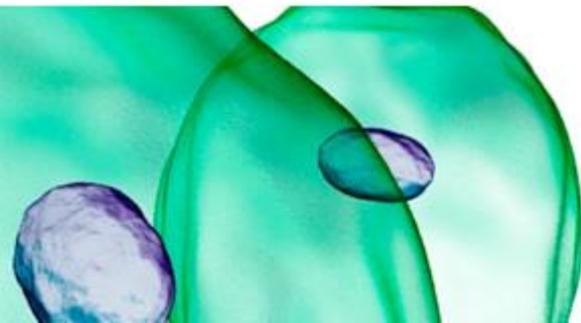
DESCRIPCIÓN DE LA RED DE COLABORACIÓN

- **Universidades de Colombia:** UNAD, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (Dra. Y. Piñeros), Universidad del Cauca (Dr. J.L. Hoyos).
- **Universidades de España:** Universidad Politécnica de Valencia (Dept. de Tecnología de Alimentos -Dra. Amparo Chiralt-; Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo -Doctoranda S. Collazo-; Dept. Sistemas Informáticos y Computación -Doctorando Cesar Guzmán-).
- **Universidad de Suecia:** KTH Royal Institute of Technology (Dr. F. Vilaplana).

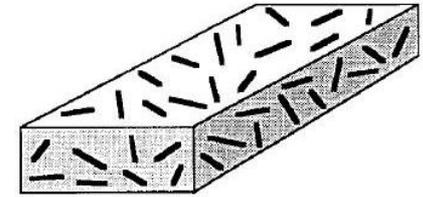
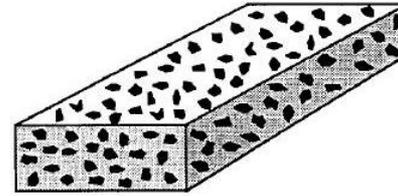


- Red de colaboración América Latina y Europa:
 - Compleja por las distancias físicas.
 - Comunicación constante y trabajo responsable.
 - Uso de TICs.
 - Movilidad internacional de estudiantes y docentes para fortalecer lazos.
 - Publicaciones en revistas y conferencias en conjunto.
 - Eventos virtuales interinstitucionales e internacionales mediante Webconferences y Skype.

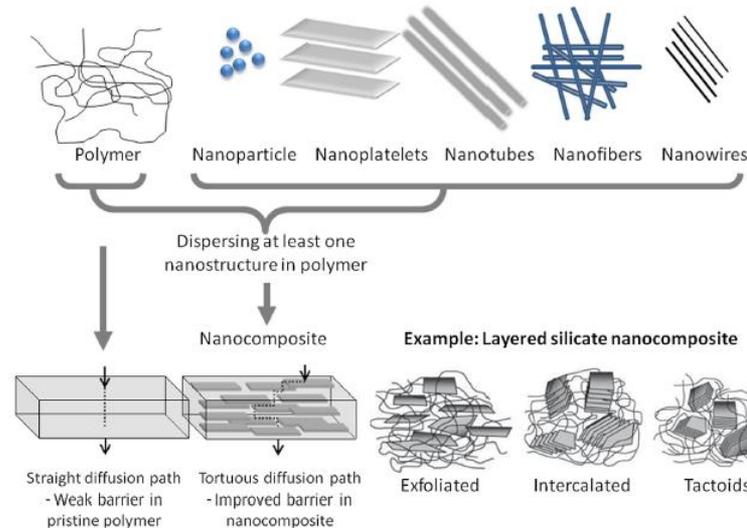
DESARROLLO DE MATERIALES BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN: APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES LIGNOCELULÓSICOS



¿Qué es un Composite?



¿Qué es un Bionanocomposite?



Matriz polimérica biodegradable con incorporación de nanopartículas.

Matrices poliméricas:

- Almidón.
- Ácido poliláctico (PLA).
- Polihidroxialcanoatos (PHA).
- Policaprolactona (PCL).
- Alcohol polivinílico (PVA).



Refuerzos de celulosa:

BIOMASA RESIDUAL

Potencial aprovechamiento en elaboración de **CNCs**:

Arroz y café



En investigación:

- Almidón termoplástico (Ortega-Toro *et al.*, 2014)
- Derivados de celulosa (Sánchez-González *et al.*, 2011)
- Proteína de suero (Pérez-Gago *et al.*, 2005)
- Gelatina (Cao *et al.*, 2007)
- Caseinato de sodio (Fabra *et al.*, 2009)

Fuentes de fibras naturales

Nanofibras de celulosa



Diferentes fuentes ricas en celulosa

Type of biomass	Cellulose, wt.%	Lignin, wt.%
Coir fibres ^a	43	45
Corn stover ^b	33	14
Corn cob ^b	70	20
Cotton stalk ^b	65	18
Flax fibres ^a	60–81	2–3
Hemp fibres ^a	70–78	3.7–5
Kenaf fibres ^a	36	18
Pineapple leaf fibres ^c	79–83	3–4
Pine-sawdust ^b	60	30
Ramie ^d	76	1
Rice-husk ^b	55	35
Rice-straw ^b	62	18
Sisal fibres ^a	43–88	4–12
Sugarcane bagasse ^a	40	20
Sunn ^d	80	6
Wheat straw ^d	30	15
Wood ^e	40–60	10–35



COLOMBIA



- Plátano → 2.8 millones de toneladas.
- Arroz → 2.4 millones de toneladas.
- Maíz → 1.1 millones de toneladas.

(Brinchi et al., 2013)

Principales fuentes de biomasa residual en Colombia:

Cascarilla de arroz



Cascarilla de café



Residuos de caña de azúcar



Residuos de maíz



Residuos de banano



Residuos de piña



CELULOSA

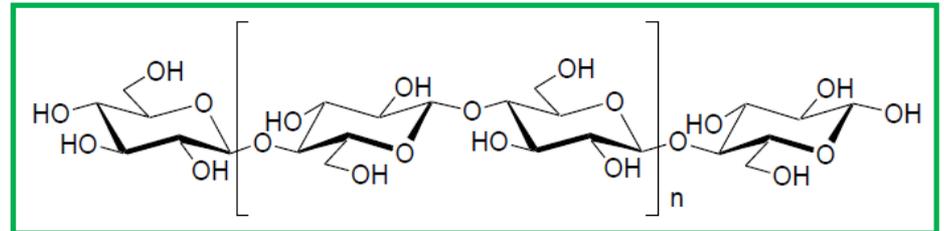
Características

- Polímero renovable más abundante en la tierra.
- $7,5 \times 10^{10}$ toneladas de producción anual (*Habibi et al., 2010*).
- Se encuentra distribuida en plantas superiores, madera, cultivos anuales, algunos animales y plantas marinas, y en menor grado bacterias, hongos e invertebrados.

Estructura

- Presencia de grupos hidroxilos.
- Forman puentes de hidrógeno.
- Estructuras amorfas y cristalinas.
- Formación de microfibrillas y nanocristales.

- Homopolisacárido lineal.
- Unidades de β -D-glucopiranosas unidos por enlaces β -1,4-O-glucosídicos.
- Unidad de repetición: dímero de glucosa \rightarrow Celobiosa.



Formas en la que puede ser utilizada: refuerzos

Materia prima
(celulosa, lignina, hemicelulosa, etc).

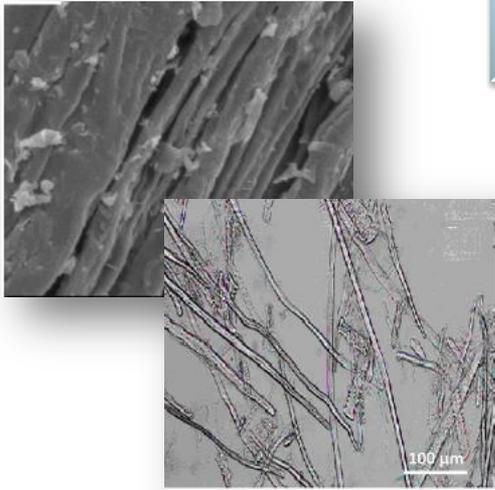
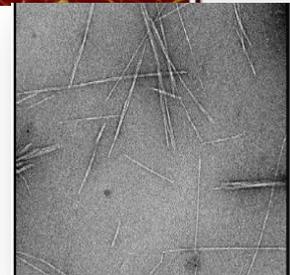
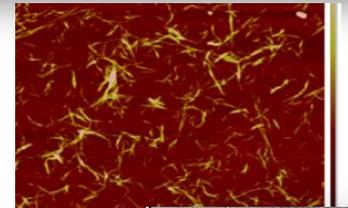
- Lavado.
- Tratamiento mecánico.

Microfibrillas
(celulosa amorfa y cristalina).

- Pre-tratamientos y posterior blanqueo.

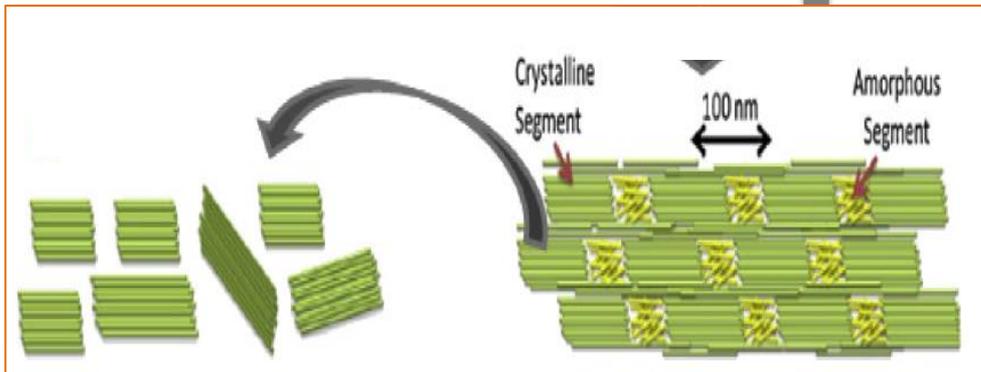
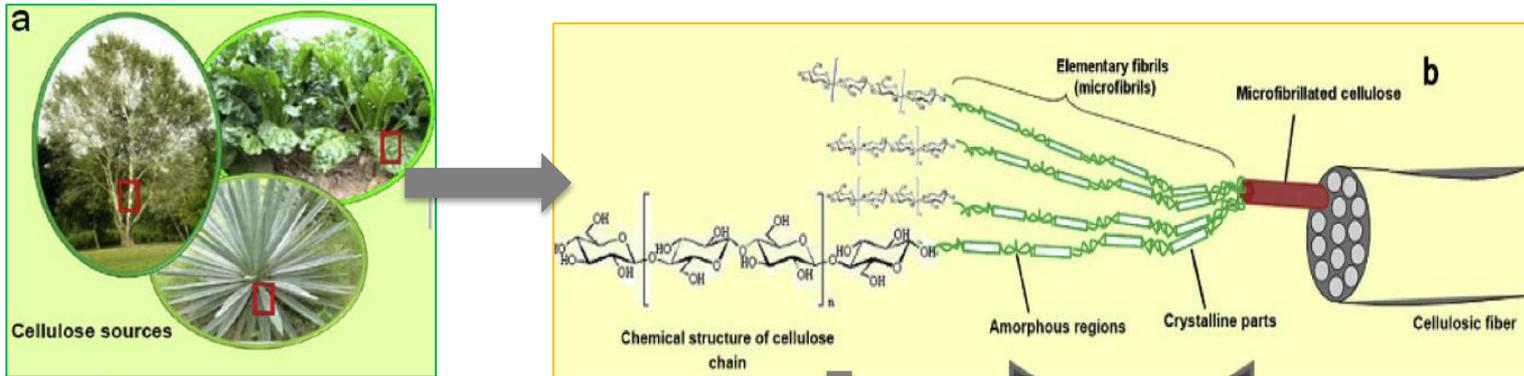
Nanocrisales de celulosa.

- Hidrólisis ácida.



Obtención: Nanocrisales de celulosa

Esquema general



¿Cómo se hace?

¿Qué aplicaciones tiene?

Proceso de obtención nanocristales de celulosa

1. Acondicionamiento de la materia prima

- Lavado.
- Reducción del tamaño de partícula → Tamaño uniforme: Aumentar la superficie de contacto entre materia prima-reactivos.

2. Tratamiento alcalino

- Materia prima → se somete a un tratamiento con una base:
 - Remover sustancias solubles en álcali.
 - Reducción del tamaño de la fibra de celulosa.
 - Eliminación de hemicelulosas, cierta parte de lignina, pectina, cera, aceites e impurezas.

Fotografía



Fotografía



Proceso Obtención nanocristales de celulosa

3. Proceso de blanqueo

- Delignificación → Eliminación de la lignina presente en la matriz.
- NaClO_2 bajo condiciones ácidas: ataca el anillo aromático de la lignina.
- Color blanco.

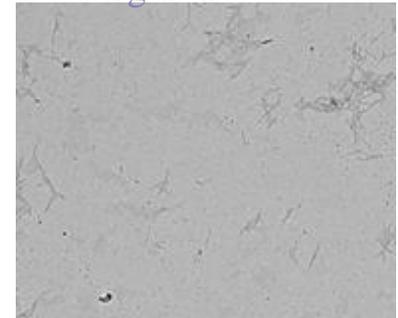
4. Hidrólisis ácida

- Zonas cristalinas insolubles a ácidos.
- Zonas amorfas atacadas mediante ácidos.
- Ácidos utilizados: H_2SO_4 , HCl .
- Ruptura hidrolítica de enlaces glucosídicos en las cadenas de celulosa dentro de las regiones amorfas.

Fotografía



Micrografía TEM



Aplicación: Uso de CNCs en envases:

- ✓ Alimentos y bebidas.
- ✓ Productos farmacéuticos.
- ✓ Embalaje industrial.

- Mejorar la calidad y seguridad de los alimentos.
- Sostenibilidad del medio ambiente.
- Biodegradable.
- Altas propiedades barrera.
- Mejora resistencia térmica.
- No tóxico.
- Producción bajo costo.
- Alto valor comercial.

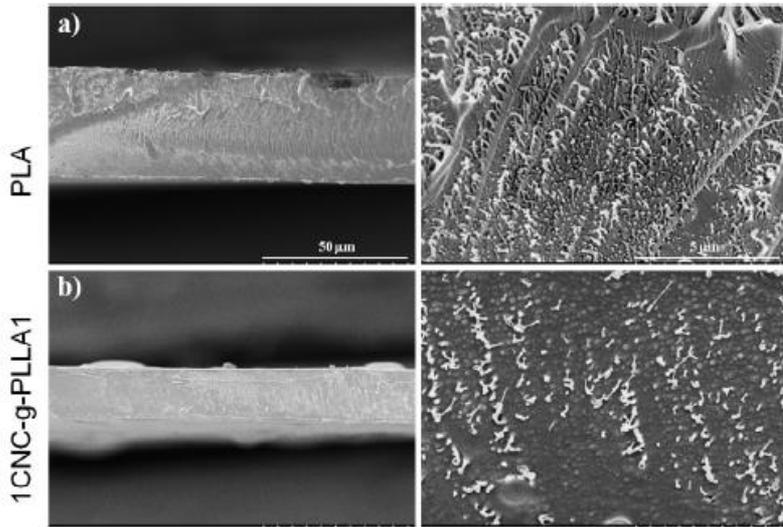


Cellulosic	Application
Cotton	Food packaging
Wood pulp	Food packaging
Sago starch	Pharmaceutical and Industrial packaging
Sterculia urens	Food and medical application
Wool	Agricultural packaging
Bagasse	Food packaging
Empty fruit bunch	Food packaging
Cassava	Food packaging
Corn	Food packaging
Rice straw	Industrial and food packaging
Wood Pine	Food packaging
Esparto grass	Food packaging
Pinus radiata	Industrial packaging
Phormium tenax	Food packaging
Curauá	Food packaging
Ramie	Food packaging
Sweet potato	Food packaging
Mulberry	Food packaging
Poplar	Food packaging
Canola straw	Food packaging
Wheat	Industrial packaging

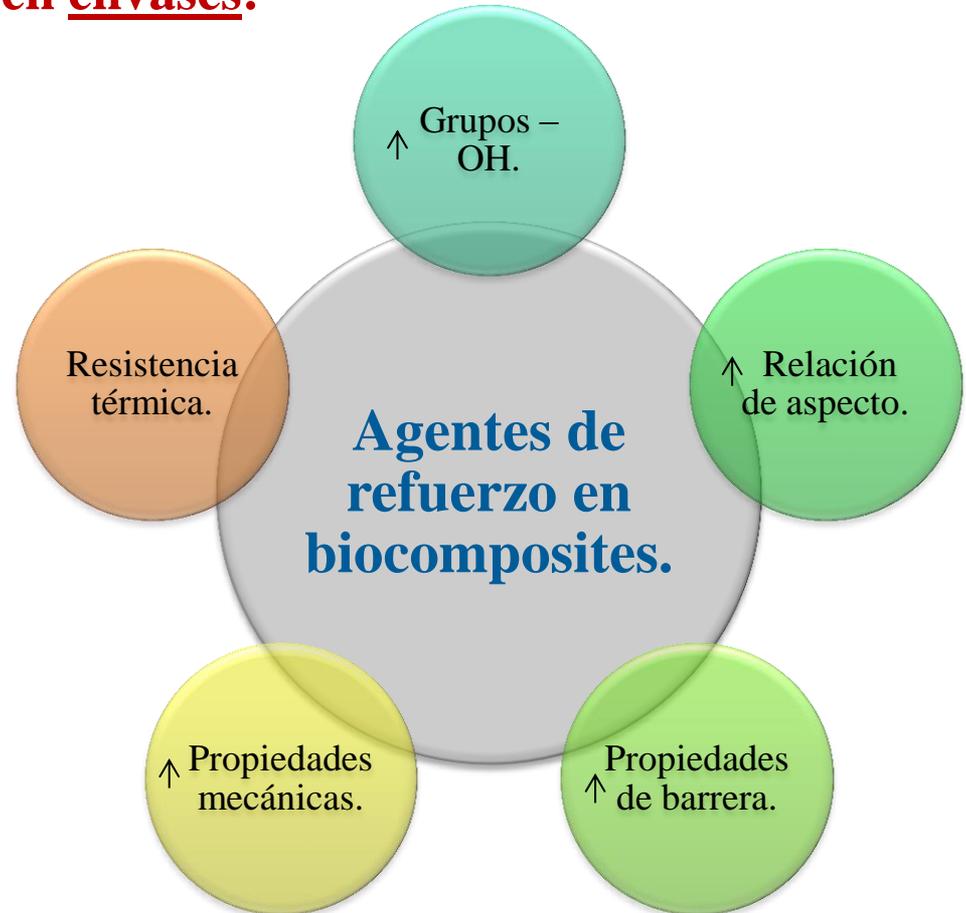
(Khalil et al., 2016)

Uso de nanofibras de celulosa en envases:

✓ Alimentos y bebidas.



(Lizundia et al., 2016)



¿Por qué usar los CNCs en los materiales de envasado?

- *Aumenta la efectividad de los materiales*: minimizando la generación de basura, maximizando la funcionalidad y su costo es razonable.
- *Se generan materiales más eficientes*: maximizando la relación entre el producto y el envase utilizado y maximiza la eficiencia del material.
- *Los materiales son cíclicos*: son reciclables, reusables y biodegradables.
- *Los materiales generados son seguros y limpios*: minimiza las emisiones al aire y a fuentes de agua, minimiza las emisiones de gases de efecto invernadero y reduce la toxicidad de los residuos.

(Khalil et al., 2016)



Estudiante de doctorado: Sofía Collazo Bigliardi.

Directores: Amparo Chiralt Boix Ph.D. y Rodrigo Ortega Toro Ph.D.

TITULO: Obtención de nanocristales de celulosa (CNC) y su aplicación como refuerzo en materiales activos a base de mezclas de almidón y otros poliésteres biodegradables.

Objetivo General: desarrollar películas multicapa biodegradable a base de mezclas almidón y un poliéster funcionalizado con grupos polares y, refuerzo de nanocristales de celulosa provenientes de cascarilla de arroz y cascarilla de café.

Estudiante de doctorado: Sofía Collazo Bigliardi.

Directores: Amparo Chiralt Boix Ph.D. y Rodrigo Ortega Toro Ph.D.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. **Obtener CNCs a partir de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y café).**
2. **Obtener materiales multicapa de TPS y poliésteres biodegradables funcionalizados.**
3. **Incorporar CNCs a los materiales multicapa para optimizar la formulación de nanocomposites obtenidos mediante mezclado en fundido, extrusión y moldeo compression.**

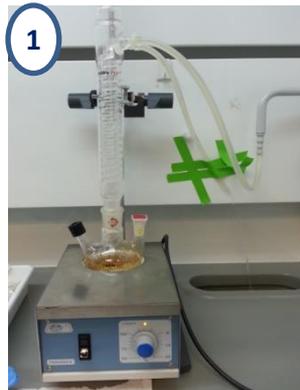
Producción de arroz



Cascarilla de arroz y café



Producción de café



1 Tratamiento álcali



2 Blanqueamiento



3 Hidrolisis ácida



4 Suspensión de CNC

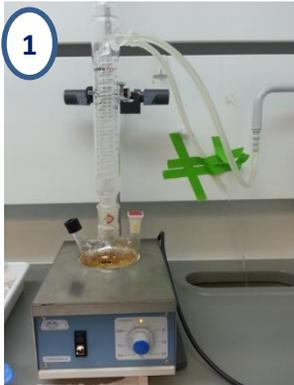
Producción
de arroz



Producción
de café



Tratamiento álcali:
NaOH



Tratamiento álcali



Blanqueamiento



Hidrolisis ácida



Suspensión de CNC

Producción
de arroz



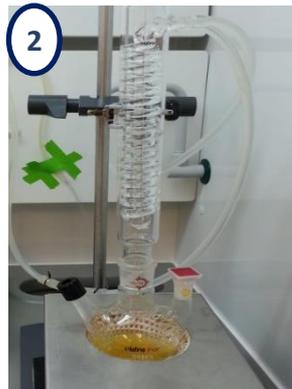
Producción
de café



Blanqueamiento
 NaClO_2



Tratamiento alcalino



Blanqueo



Hidrolisis ácida



Suspensión de CNC

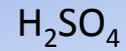
Producción
de arroz



Producción
de café



Hidrolisis ácida



Tratamiento álcali



Blanqueamiento



Hidrolisis ácida



Suspensión de CNC

Producción
de arroz



Producción
de café



Suspensión de CNC:
Diálisis
Sonicación



Tratamiento alcalino



Blanqueamiento



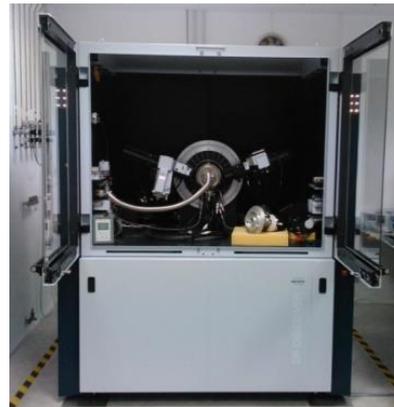
Hidrolisis ácida



Suspensión de CNC

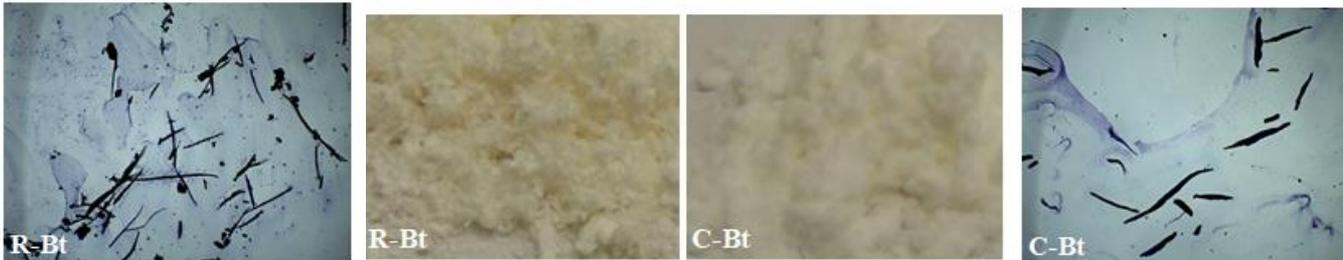
Caracterización estructural de fibras y nanocristales de celulosa:

- Propiedades térmicas.
- Difracción de rayos X.
- Z-sizer.
- Microscopía óptica.
- Microscopía electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).



1. Cambios morfológicos en tratamientos álcali y blanqueamiento de cascarilla de arroz y café.

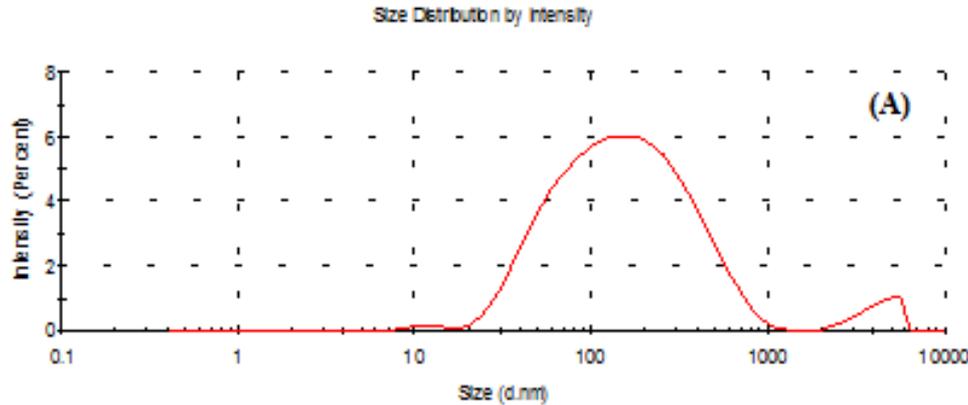
R: arroz
C: Café



3. Distribución de tamaños de partícula: Z-sizer

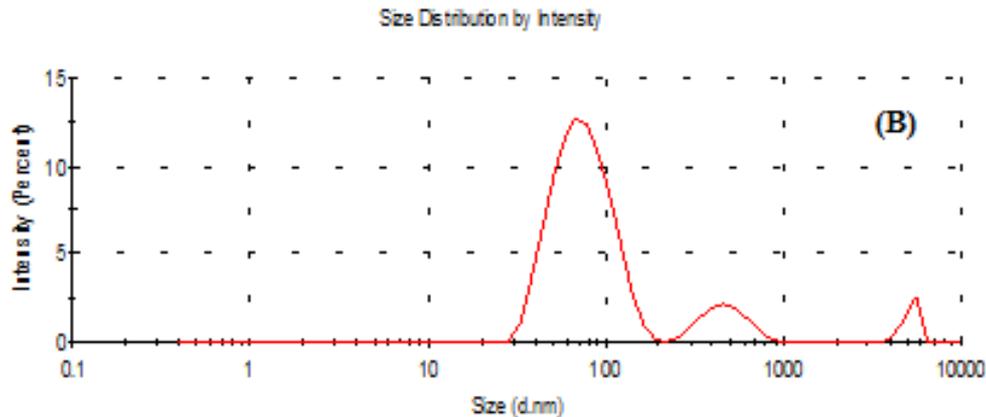
R: arroz
C: Café

R



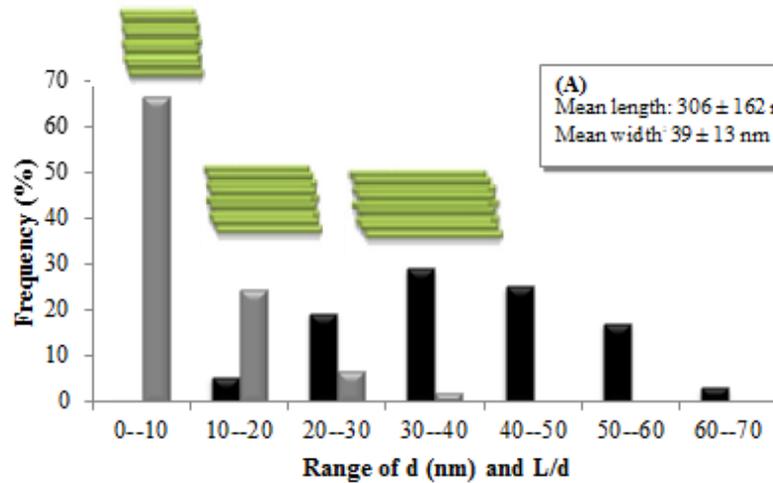
Tamaño promedio
 115 ± 14 nm

C

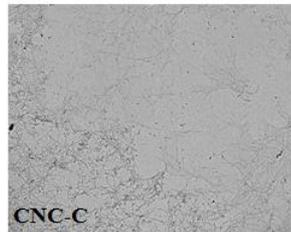
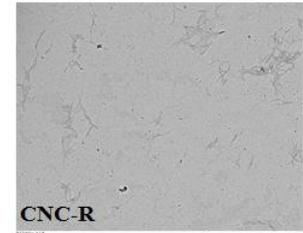


Tamaño promedio
 216 ± 68 nm

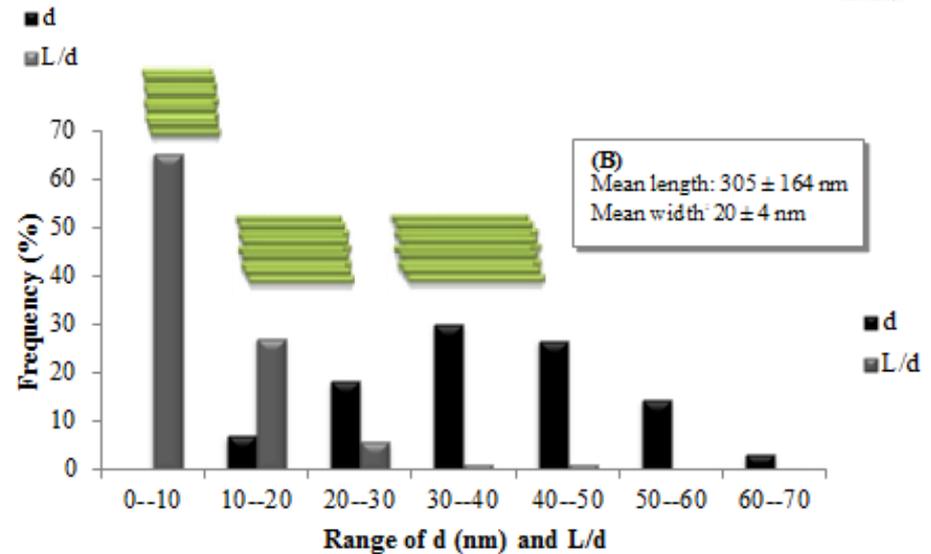
4. Análisis micro y nano-estructural: relación longitud/diámetro



CNCs arroz

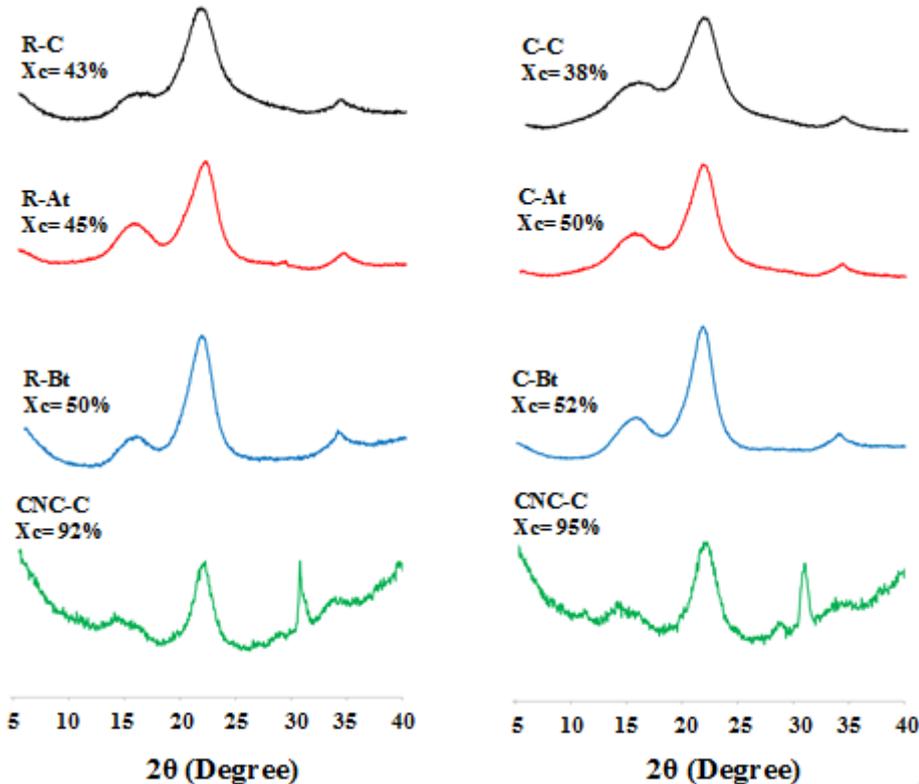


CNCs café



5. Difracción de Rayos X

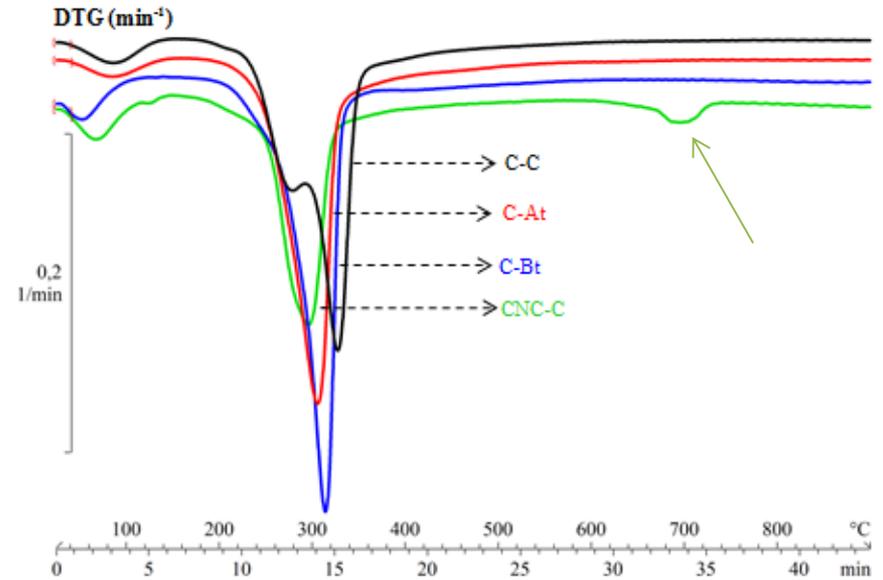
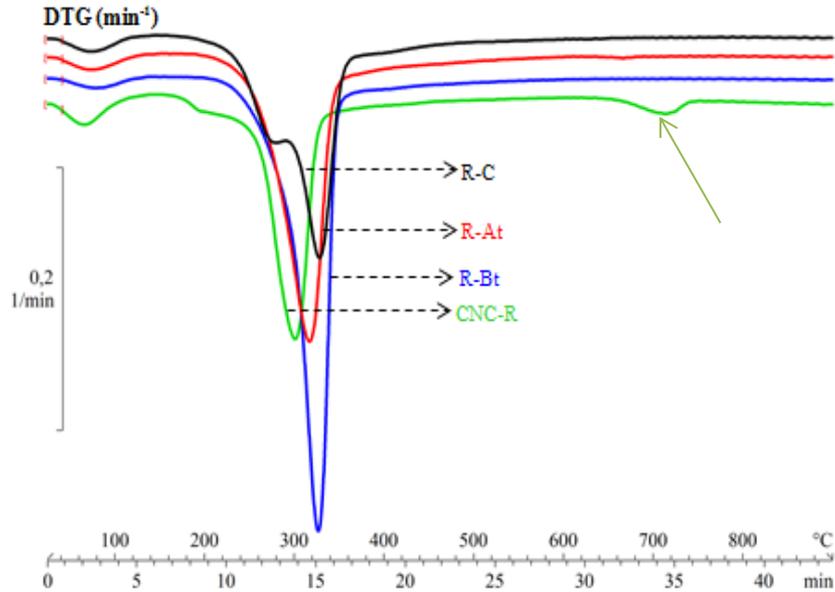
R: arroz
C: Café



- Se observa los típicos picos cristalinos de la celulosa tipo I a 2θ : 16° , 22° y 34° .
- El grado de cristalinidad incremento después de cada tratamiento químico, de acuerdo a la remoción progresiva de componentes de la fracción amorfa.

6. Análisis térmico fibras y CNCs : TGA

R: arroz
C: Café



Es posible obtener CNCs a partir de cascarilla de arroz y café mediante un proceso fisicoquímico relativamente sencillo.

El análisis microscópico muestra que las estructuras del material lignocelulósico van cambiando a medida que se aplican los diferentes pasos del proceso, hasta obtener CNCs con distribuciones de tamaño promedio de 115 nm y 216 nm para CNCs de arroz y de café, respectivamente.

Estos CNCs presentan diferentes relaciones de aspecto, dando lugar a nanocristales de diferentes morfologías con una cristalinidad superior al 90% para ambas fuentes, exhibiendo valores de temperatura de degradación térmica, para algunas fracciones de nanocristales, cercanas a 700 °C.

Entrenamiento de modelos para la predicción de propiedades físicas (rigidez, capacidad de deformación, fuerza de tensión, barrera a gases y aromas) mediante inteligencia artificial.

Proyecto: Herramienta para la detección automática de propiedades físicas de materiales biodegradables.

Universidades participantes:

Universidad Nacional Abierta y a Distancia (Colombia).

Universidad de Cartagena (Colombia).

Universidad Politécnica de Valencia (España).

DESARROLLO DE MATERIALES BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN: VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES LIGNOCELULÓSICOS

RODRIGO ORTEGA TORO Ph.D.

Prof. Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Bogotá D.C. Colombia

rodrigo.ortega.toro@gmail.com