



## Zoostera noltii como materia prima alternativa en la extracción de celulosa

**Autor:** María de la Menta Ballesteros

**Institución:** Universidad Pablo de Olavide de Sevilla

**Otros autores:** Ana Moral (Universidad Pablo de Olavide de Sevilla); Álvaro Lorenzo (Universidad Pablo de Olavide de Sevilla); Roberto Aguado (Universidad Complutense de Madrid); Antonio Tijero (Universidad Complutense de Madrid)

## **Resumen**

Zoostera noltii es una fanerógama marina que se caracteriza por su abundancia ya que se encuentra presente en todas las aguas europeas. Su especial interés radica en que pierde la mayor parte de sus hojas en invierno permaneciendo únicamente sus rizomas, hecho que no ocurre con otras fanerógamas marinas como Zostera marina o Posidonia oceánica. Esta pérdida foliar favorece que se produzcan arribazones ricos en esta especie y abundantes en cantidad en determinadas épocas del año sin necesidad de que ocurra un temporal o haya mareas fuertes.

Aunque no existe bibliografía acerca del contenido en celulosa de Z. noltii, publicaciones acerca de Z. marina aseguran que es una excelente materia prima, al poseer alrededor de un 57% de celulosa, menos de un 5% de lignina y obtenerse unas fibras con una calidad y unas propiedades mecánicas prometedoras.

En este estudio se evalúa la utilización de un método de extracción de celulosa respetuoso con el medio ambiente a partir de Zoostera noltii para la obtención de fibras celulósicas así como sus posibles aplicaciones en industrias médicas, cosméticas o como fibras de refuerzo.

**Palabras clave:** Zoostera noltii; fanerógama; celulosa; fibra

## 1. Materias primas convencionales en la extracción de celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza, estando presente en plantas, bacterias, animales cordados como los tunicados, hongos, algas y amebas. La celulosa está formada por cadenas lineales de D-glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídicos con una longitud entre 10000 y 15000 monómeros que se agrupan entre sí mediante puentes de hidrógeno dando lugar a microfibrillas con un diámetro entre 5-50nm (Figura 1). Dentro de esta estructura se encuentran regiones desorganizadas o amorfas y regiones muy ordenadas o cristalinas que dependen de las interacciones formadas y que dan propiedades y características distintas a la celulosa, teniendo consecuentemente aplicaciones distintas. Es un material renovable, biodegradable y atóxico que se lleva usando desde hace millones de años por el hombre para numerosas aplicaciones que se detallan en el apartado 4.5 (Coffey et al., 1995; O'Sullivan, 1997; Samir et al., 2005).

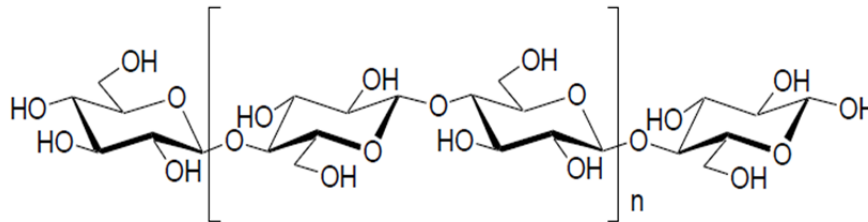


Figura 1. Estructura química básica de la celulosa (Siqueira et al., 2010).

Pese a que existe gran variedad de organismos que poseen celulosa, la fuente de extracción más utilizada ha sido la madera de árboles y plantas superiores (Santos et al., 1997; Gilarranz et al., 1999), donde este polímero se encuentra formando parte de la pared celular. Asociada a la celulosa también se encuentran otros compuestos menos rígidos como la hemicelulosa y la lignina, que actúan como fijadores entre las fibras de celulosa y la matriz (Yang et al., 2007). De forma general la proporción en peso en la que se encuentran estos compuestos en plantas superiores es de un 10-40% de hemicelulosa, 30-50% de celulosa y 5-30% de lignina (McKendry, 2002).

La lignina es un compuesto aromático muy difícil de degradar que debe ser eliminado y separado mediante métodos agresivos si se quiere extraer la celulosa, lo que supone un coste energético, económico y medioambiental elevado (Dey y Sen Gupta, 1992; Perera et al., 2011). Es por ello que existen muchas líneas de investigación destinadas a la búsqueda de nuevos métodos de extracción (Zhao et al., 2013; Mondragon et al., 2014) y nuevas fuentes de materia prima proveniente de residuos o con menor proporción de lignina como son lodos (Jonoobi et al., 2012), eagrópilas (Coletti et al., 2013), bacterias (Castro et al., 2012), residuos agroindustriales (Flauzino Neto et al., 2013), algas y fanerógamas marinas (Siddhanta et al., 2009; Mihranyan, 2010; Coletti et al., 2013).

La lignificación de los tejidos vegetales terrestres se debe a una adaptación evolutiva para poder habitar este nuevo ecosistema (Kenrick y Crane, 1997). Este hecho podría explicar que las algas y las fanerógamas marinas carezcan o apenas posean este componente en su pared (Davies et al., 2007; Martone et al., 2009), convirtiéndolas en una fuente de celulosa ideal. Esta fuente de celulosa se está comenzando a investigar en

los últimos años y existen recientes publicaciones acerca de su calidad, pureza y estructura, destacándose las algas verdes y las fanerógamas marinas entre el resto de algas (Mihrianyan et al., 2006; Davies et al., 2007; Mihrianyan, 2010).

La importancia de éste polímero radica en sus aplicaciones. La celulosa y sus derivados se llevan utilizando desde hace más de 150 años en industrias tan diversas como la papelera, alimenticia, cosmética, de construcción de biomateriales y farmacéutica (Peng et al., 2011). De forma más reciente, gracias a los distintos métodos de extracción y las distintas estructuras que presentan las fibras de celulosa existen diversas aplicaciones que se le puede dar a este polímero. Así por ejemplo la celulosa amorfa tiene gran aplicabilidad biológica, cosmética y en la formación de nanopartículas con fines médicos (Ioelovich, 2013). Por el contrario las estructuras cristalinas son utilizadas para dar lugar a la formación de nanocristales de celulosa con aplicación potencial como fibras de refuerzo, empaquetamiento, cosmética, hidrogeles y nanotecnología (Fazli et al., 2012; Mihrianyan et al., 2012).

## **2. Métodos de extracción de celulosa**

Para extraer las fibras de celulosa de un material lignocelulósico es necesario separar la lignina y la hemicelulosa (Kyoung Shin et al., 2012). Para ello, existen distintos métodos de extracción, “pasteo”, que pueden clasificarse en cuatro categorías generales: métodos químicos, semi-químicos, químico-mecánicos y mecánicos (Biermann, 1996). Estos métodos dan como resultado distintos tipos de celulosa y se utilizan unos u otros dependiendo de las características de la materia prima y de la aplicación que se le vaya a dar a la celulosa resultante.

Los procesos mecánicos son aquellos en los que se utiliza únicamente energía mecánica para liberar las fibras de celulosa del resto de componentes. Entre estos procesos se encuentran la homogeneización a alta presión, el molido en molinos y refinadores, la criorotura, la ultrasonificación, y la microfluidización. Como resultado se obtiene una pasta de celulosa de fibras largas que conservan la estructura amorfa y cristalina denominada “celulosa microfibrilada” pero a menudo se requiere realizar el tratamiento varias veces, reduciéndose en cada paso la longitud de las fibras y aumentándose el daño mecánico en las mismas (Janardhnan y Sain, 2006; Moon et al., 2011).

Los métodos químicos eliminan la parte amorfa de las microfibrillas de celulosa y disuelven la lignina y la hemicelulosa, obteniéndose cristales de celulosa de distinto tamaño según los compuestos químicos utilizados y las condiciones del tratamiento. La eficiencia de estos métodos es más baja y las fibras de celulosa resultante son más cortas aunque son de mejor calidad y tienen mejores propiedades mecánicas. Dentro de los métodos químicos se pueden encontrar, la hidrólisis ácida, la hidrólisis alcalina, la hidrólisis enzimática y el pasteo con disolventes orgánicos. Como resultado de estos métodos se generan licores ricos en fragmentos de lignina y otros extraíbles además de compuestos químicos que resultan con frecuencia muy contaminantes debido a que suelen contener componentes como azufre y cloro, a excepción de los métodos de extracción limpios como los basados en  $H_2O_2$ , que se están utilizando con materias primas carentes de lignina o con una proporción baja (Clemente et al., 1995 y 1996; Sun et al., 2004; Janardhnan y Sain, 2006; Hack-Churl et al., 2009; Gabriele et al., 2010; Liu y Sun, 2010; Sabaté Gayán, 2010; Moon et al., 2011; Lu et al., 2012).

Existen otros procesos que utilizan tanto energía mecánica como compuestos químicos para extraer la celulosa, estos procesos reciben el nombre de semi-químicos, si se aproximan más a un procedimiento químico; o químico-mecánico, si se aproximan más a un procedimiento mecánico (Biermann, 1996).

### **3. Evaluación de *Zoostera noltii* como materia prima alternativa**

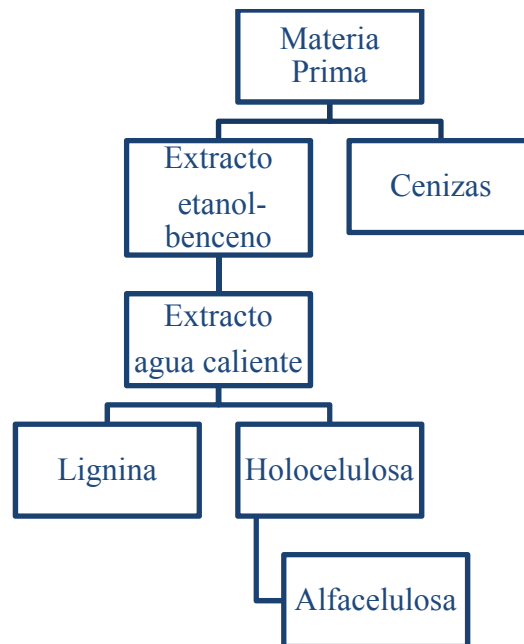
*Z. noltii* es una de las 4 especies de fanerógamas marinas que se encuentra en todas las aguas europeas atlánticas y mediterráneas y pese a que son plantas perennes, pierden la mayor parte de sus hojas en invierno permaneciendo únicamente sus rizomas, hecho que no ocurre con otras fanerógamas marinas como *Zostera marina* o *Posidonia oceánica* (Aguilar y de Pablo, 2007). Esta pérdida foliar favorece que se produzcan arribazones ricas en esta especie y abundantes en cantidad en determinadas épocas del año sin necesidad de que ocurra un temporal o haya mareas fuertes (Portillo Hahnefeld, 2008).

Se localiza formando praderas submarinas en aguas poco profundas. Este hecho favorece que una vez que se desprende de sus hojas, estas vayan a parar a la playa y no se pierdan en fosas oceánicas en el mar (Aguilar y de Pablo, 2007; Portillo Hahnefeld, 2008).

Aunque no existe bibliografía acerca del contenido en celulosa de *Z. noltii*, publicaciones acerca de *Z. marina* aseguran que es una excelente materia prima, al poseer alrededor de un 57% de celulosa, menos de un 5% de lignina y obtenerse unas fibras con una calidad y unas propiedades mecánicas prometedoras (Davies et al., 2007).

Para la extracción de la celulosa en este estudio se diseñó un protocolo basado en los métodos de extracción limpios utilizados para materias primas vegetales no convencionales carentes o con baja proporción de lignina (Clemente et al., 1995 y 1996 y Hack-Churl et al., 2009). Como reactivo principal se utilizó  $H_2O_2$ , aunque también se empleó hidróxido de sodio,  $MgSO_4$  y ácido dietilen triamino pentacético (DTPA) como agentes activadores y conservadores de la celulosa respectivamente.

Para evaluar el potencial de aplicación de *Zoostera noltii* como materia prima alternativa en la extracción de celulosa, se analizan la cantidad de cenizas (Norma TAPPI T 211), extraíbles con etanol-benceno (Norma TAPPI T 204), solubilidad en agua caliente (Norma TAPPI T 257), holocelulosa (Wise & Murphy, 1946), alfacelulosa (Norma TAPPI T203 OS-61) y lignina (TAPPI T 222) siguiendo el esquema que se muestra en la figura 2.



**Figura 2. Secuencia de experimentos para la caracterización.**

Los resultados muestran que, tras el tratamiento con  $H_2O_2$ , las muestras de *Z. noltii* tienen un contenido en fibras elevado que alcanza a un 62% del contenido respecto a la muestra inicial en el caso de la holocelulosa y hasta un 24% en residuos lignocelulósicos.

La rigidez de las muestras tras el tratamiento de extracción con  $H_2O_2$  indica que las fibras de *Z. noltii* son largas y robustas por lo que no generan pastas, pudiéndose utilizar para aislar fibras con aplicaciones médicas o cosméticas, o como fibras de refuerzo.

Para lograr un buen pasteado utilizando *Z. noltii* habría que utilizar componentes clorados, ya que en el ensayo donde se observó una mayor degradación de las muestras fue en el de holocelulosa, mientras que en el etanol-benceno y el agua caliente apenas existieron extraíbles. Sin embargo, la utilización de compuestos clorados no es respetuosa con el medio ambiente por lo que podrían utilizarse compuestos similares, con una elevada capacidad oxidante, como el ozono.

## **Bibliografía.**

Aguilar R., de Pablo M. J. (2007). Praderas Sumergidas. Fundación Santander Central Hispano en colaboración con la Fundación Oceana.

Biermann C. J. (1996). 3 – Pulping Fundamentals. Handbook of Pulping and Papermaking (Second Edition). pp. 55–100.

Castro C., Zuluaga R., Álvarez C., Putaux J. L., Caro G., Rojas O. J., Mondragon I., Ganán P. (2012). Bacterial cellulose produced by a new acid-resistant strain of *Gluconacetobacter* genus. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 89, pp. 1033–1037.

Clemente N., Carmignano B., Archille M. (1995). Paper comprising cellulose fiber and seaweed particles in integral form. Patent Number: 5.472.569. Dec. 5, 1995.

Clemente N., Carmignano B., Archille M. (1996). Process for manufacturing paper from seaweed. Patent Number: 5.567.275. Oct. 22, 1996.

Coffey, D. G., D. A. Bell and A. Henderson, (1995) “Cellulose and Cellulose Derivatives,” in A. M. Stephen, Ed., “Food Polysaccharides and Their Applications,” Marcel Dekker, New York, pp. 124.

Coletti A., Valerio A., Vismara E. (2013). *Posidonia oceanica* as a Renewable Lignocellulosic Biomass for the Synthesis of Cellulose Acetate and Glycidyl Methacrylate Grafted Cellulose. *Materials*, Vol. 6, pp. 2043-2058.

Davies P., Morvan C., Sire O., Baley C. (2007). Structure and properties of fibres from sea-grass (*Zostera marina*). *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 13, pp. 4850-4857.

Dey G. y Sen Gupta B. (1992). Pollution abatement in the indian pulp and paper industry. *Environmentalist*. Vol. 12, No. 2, pp. 123-129.

Fazli F. A., Ehsani<sup>1</sup> M. R., Ghanbarzadeh B., Gholam H. Asadi G. H. (2012). Nano Crystalline Cellulose Production and Its Application in Novel Food Packaging. 2nd International Conference on Environment Science and Biotechnology. IPCBEE Vol. 48.

Flauzino Neto W. P., Alves Silvério H., Oliveira Dantas N., Pasquini D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*. Vol. 42, pp. 480–488.

Gabriele B., Cerchiara T., Salerno G., Chidichimo G., Vetere M. V., Alampi C., Gallucci M. C., Conidi C., Cassano A. (2010). A new physical–chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum* L.). *Bioresource Technology*. Vol. 10, pp. 724–729.

Gilarranz M.A., Oliet M., Rodriguez F., Tijero J. (1999). “Methanol-based pulping of *Eucalyptus Globulus*”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 515.

Hack-Churl Y., Gyeonghwa-dong J., Jun-Hyuk P. (2009). Pulp and paper made from rhodophyta manufacturing method thereof. Patent Number: 7.622.019. Nov. 24, 2009.

Ioelovich M. (2013). Nanoparticles of amorphous cellulose and their properties. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 1, No. 1, pp. 41-45.

James Martin A. (1951). Studies on the holocellulose of Sitka spruce methylation of spruce holocellulose. The University of British Columbia.

Janardhnan S., Sain M. M. (2006). Isolation of cellulose microfibrils – an enzymatic approach. *BioResources*, Vol. 1, No. 2, pp. 176-188.

Jonoobi M., Mathew A.P., Oksman K., (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, Vol. 40, No 1, pp. 232-238.

Kenrick P., Crane P. R. (1997). The origin and early evolution of plants on land. *NATURE*, Vol. 389.

Kyoung Shin H., Pyo Jeun J., Bin Kim H., Hyun Kang P. (2012). Isolation of cellulose fibers from kenaf using electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*. Vol. 81, No. 8, pp. 936–940.

Liu C. F., Sun R. C. (2010). Chapter 5 – Cellulose. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. pp. 131-167.

Lu Q., Liu W., Yang L., Zu Y., Zu B., Zhu M., Zhang Y., Zhang X., Zhang R., Sun Z., Huang J., Zhang X., Li W. (2012) Investigation of the effects of different organosolv pulping methods on antioxidant capacity and extraction efficiency of lignin. *Food Chemistry*. Vol. 131, No. 1, pp. 313–317.

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*, Vol. 19 No. 2, pp. 169-175.

McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. Vol. 83, No. 1, pp. 37–46.

Mihiranyan A. (2010). Cellulose from Cladophorales Green Algae: From Environmental Problem to High-Tech Composite Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, pp. 2449–2460.

Mihiranyan A., Ferraz N., Strømme M. (2012). Current status and future prospects of nanotechnology in cosmetics. *Progress in Materials Science*. Vol. 57, pp. 875–910.

Mihiranyan A., Llagostera A. P., Karmhag R., Strømme M., Ek R. (2004). Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 269, pp. 433–442.



Mondragon G., Fernandes S., Retegi A., Pena C., Algar I., Eceiza A., Arbelaz A. (2014). A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different plants. *Industrial Crops and Products*, Vol. 55, pp. 140–148.

Montgomery D.C. (1991). *Diseño y análisis de experimentos*. Grupo Editorial Iberoamericana. Mexico.

Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, Vol. 40 No.7, pp. 3941-3994.

O'Sullivan, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, Vol.4, No.3, pp. 173-207.

Peng B. L., Dhar N., Liu H. L., Tam K. C. (2011). Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and its Derivatives: a Nanotechnology Perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 9999.

Perera P. N., Schmidta M., Schuckb P. J., Adams P. D. (2011). Blind image analysis for the compositional and structural characterization of plant cell walls. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 702, No 2, pp. 172–177.

Portillo Hahnefeld E. (2008). *Arribazones de algas y plantas marinas en Gran Canaria: características, gestión y posibles usos*. Instituto Tecnológico de Canarias, Departamento de Biotecnología.

Ramos E. (2003). *Blanqueo ECF y TCF de pastas celulósicas de abacá*, Tesis doctoral. Universidad de Córdoba.

Sabaté Gayán C. (2010). *Caracterización de residuos insolubles de acetilación de celulosas*. Escuela universitaria de ingeniería técnica industrial. Universidad de Zaragoza.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, Vol.6, No.2, pp. 612-626.

Santos A., Rodriguez F., Gilarranz M.A., Moreno D., Garcia-Ochoa F. (1997) "Kinetic modeling of Kraft delignification of Eucalyptus Globulus", *Industrial Engineering Chemical Research*, 36, 4114,

Siddhanta A. K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G. K., Chhatbar M. U., Oza M. D., Kumar S., Sanandiya N. D. (2009). Profiling of cellulose content in Indian seaweed species. *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 6669–6673.

Siqueira G., Bras J., Dufresne A. (2010). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*, Vol 2, pp. 728-765.

Sun R. C., Sun F., Tomkinson J. (2004). Chapter 1 Hemicelluloses and Their Derivatives. *Hemicelluloses: Science and Technology*. pp. 2–22.

TAPPI Standards. (1997). TAPPI Test Methods. Atlanta. Wise L.E., Murphy M. (1946). D'Addieco, A., Paper Trade J. Vol 122, pp. 2-35.

Yang H., Yanb R., Chena H., Ho Leeb D., Zhenga C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel. Vol. 86, No.12–13, pp. 1781–1788.

Zhaoa J., Zhanga W., Zhangb X., Zhanga X., Lua C., Dengb Y. (2013). Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. Carbohydrate Polymers. Vol. 97, No. 2, pp. 695–702.