

OBTENCION DE DERIVADOS CELULOSICOS A PARTIR DE DESECHOS DE CAFE¹

Manuel Moya-Portuguéz *
Marlen Durán *
María Sibaja *

ABSTRACT

Cellulosic derivatives obtained from coffee bean wastes. Cellulose acetate, carboxymethylcellulose and bencylcellulose were obtained from pulp and parchment cellulose as an alternative utilization of coffee bean wastes. The reaction yield of these products was similar to that of the commercial cellulose derivative, and in the case of parchment cellulose the yield results were higher. The derivate's properties were similar to those of the commercial ones.

INTRODUCCION

En Costa Rica la caficultura ha sido por muchos años la principal actividad económica pues representa aproximadamente el 30% de las exportaciones (DGEC, 1985). Sin embargo, de esta agroindustria sólo se aprovecha alrededor del 10% correspondiente al grano, quedando una gran cantidad de residuos, que van en aumento si se considera que la cosecha de café crece a un ritmo de entre el 8% y el 10% anual. Debido a la forma de procesar el café, estos desechos causan un impacto ambiental negativo considerable en las regiones más pobladas del país (Corrales, 1989).

La pulpa (broza) y el pergamino constituyen los desechos mayoritarios de esta agroindustria. La primera se utiliza principalmente como abono orgánico, como complemento de alimento animal y como mejorador físico de los suelos. El pergamino se emplea como fuente energética en las calderas de los beneficios.

Es importante señalar que en los últimos años se ha desarrollado una industria que utiliza algunos desechos del café para obtener productos de mayor valor agregado como pectina, cafeína y

pulpina, lo que podría generar beneficios superiores a los aportados por la venta del grano de café (Chaves, 1985).

La broza y el pergamino del café son materiales celulósicos que podrían servir como materia prima en la obtención de derivados donde se aproveche su estructura polimérica. Actualmente, muchos de estos productos son importados, como insumos, para la industria nacional.

Según se señala en estudios anteriores de las estadísticas del Banco Central de Costa Rica, el acetato de celulosa, la carboximetil celulosa y la bencilcelulosa, entre otros, son los derivados celulósicos que se importan en mayor cantidad. Estos productos son utilizados en la industria textil, en la fabricación de películas, barnices, adhesivos, en la industria farmacéutica, alimentaria y otros (Kirk y Othmer, 1979).

Tradicionalmente, estos materiales se han obtenido a partir de pulpa de papel o de "linterns" de algodón (Kirk y Othlmer, 1979) aunque se ha informado de su obtención a partir de sustratos tales como el yute (Guha, 1981; Mosihuzzaman, *et al.*, 1980) o el bagazo de caña de azúcar. En el laboratorio de la Universidad Nacional se han obtenido de cáscaras de piña, de cascarilla de arroz y de aserrín de madera (Sibaja *et al.*, 1989; Moya-Portuguéz *et al.*, 1988).

El objetivo del presente trabajo fue evaluar las posibilidades de obtener estos derivados a

1/ Recibido para publicación el 10 de mayo de 1990.
* Programa "Aprovechamiento de desechos agroindustriales", Departamento de Química, Universidad Nacional. Apartado 86-3000 Heredia, Costa Rica.

partir de broza y pergamino de café, analizar las propiedades físico-químicas de estos productos y mostrar otras posibilidades de utilización de esos desechos agroindustriales.

MATERIALES Y METODOS

Obtención de celulosa y sus derivados

Los materiales lignocelulósicos se separaron aplicando el método descrito por Sibaja *et al.* (1982) de extracción con hidróxido de sodio diluido.

Obtención de acetato de celulosa (AC)

Se siguió básicamente el método descrito por Malm *et al.* (1946) en el cual se esterifica la celulosa con anhídrido acético, utilizando ácido acético como solvente y ácido sulfúrico como catalizador.

Obtención de carboximetilcelulosa (CMC)

Se obtuvo siguiendo el método descrito por Khundkar *et al.* (1965) en el que se modifica la celulosa en fase heterogénea por reacción con ácido monocloroacético en medio alcalino.

Obtención de la bencil celulosa (BC)

Estos materiales se obtuvieron siguiendo el método descrito por Moya-Portuguéz *et al.* (1988); la celulosa es obtenida de desechos por tratamiento con cloruro de bencilo a una temperatura entre 90 y 100°C durante 8 h.

Análisis efectuados

Grado de sustitución (GS). El GS de la CMC se determinó según el método descrito por Francis (1953); el del acetato de celulosa, por el propuesto por Genung *et al.* (1941) y en el caso de la bencilcelulosa, se usó el grado relativo de sustitución descrito por Moya-Portuguéz *et al.* (1988).

Análisis infrarrojo

Se empleó un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer 727 B y se utilizó la técnica de pastillas de KBr.

Solubilidad

Se ensayó la solubilidad de los derivados preparando soluciones al 15% en diversos solventes a temperatura ambiente. Cuando la solubilidad

no fue total, se filtró y se evaporó el solvente para determinar si había material soluble.

Viscosidad

Se determinó la viscosidad de soluciones al 0,05% de CMC a 20°C utilizando un tubo viscosímetro, el cual tuvo un tiempo de caída de 114 seg al ser calibrado con agua destilada.

Isotermas de absorción de agua

Se pesaron exactamente muestras de 1 g de cada material y se secaron durante 2 h a 110°C antes de ser colocadas en desecadores en los cuales se controló la humedad relativa mediante soluciones saturadas de sales inorgánicas a 25°C. Después de 24 h se determinó el peso y se calculó la humedad ganada como el promedio del porcentaje de agua absorbida con referencia a las muestras secas.

Temperatura de ablandamiento

Se determinó utilizando un aparato para puntos de fusión de Fisher-Johns.

RESULTADOS Y DISCUSION

En un trabajo anterior se encontró que la extracción alcalina de la broza y el pergamino de café produjo materiales con un contenido de celulosa de 78% y 75%, respectivamente. Estos sirvieron como sustratos para la síntesis de varios derivados de celulosa objeto de esta publicación.

En el Cuadro 1 se presentan los rendimientos de la obtención de AC, CMC y BC. En los casos de estos dos últimos derivados, los resultados fueron un poco inferiores al obtenido con celulosa comercial de la casa Merck que se usó como material de referencia. El AC de pergamino se obtuvo con un rendimiento superior al del material de referencia. Resultados similares habrían sido obtenidos en el laboratorio con otros desechos agroindustriales como cáscara de piña, cascarilla de arroz y aserrín de madera. (Sibaja *et al.*, 1989; Moya-Portuguéz *et al.*, 1988).

En el Cuadro 2 se resumen los resultados de los análisis efectuados a los materiales poliméricos obtenidos.

El avance de la reacción expresado como GS de los acetatos fue de 2,5 y 2,8 grupos acetilo/unidad de glucosa en el polímero, lo que equivale a un porcentaje de grupo acetilo de 43% y

Cuadro 1. Obtención de derivados de la celulosa de broza y pergamino de café.

Celulosa	% de rendimiento		
	Acetato	Carboximetil	Bencil
Broza	58	57	117*
Pergamino	90	58	120
Merck**	74	69	125

* Expresado como porcentaje de masa recuperada después de la reacción y el proceso de purificación

** Celulosa testigo.

40%, resultado que fue similar al obtenido con el acetato de referencia.

Estos valores están comprendidos entre los que usualmente se encuentran en los acetatos comerciales (Kirk y Othmer, 1979).

La temperatura de ablandamiento de los acetatos de desechos de café fue de 180°C, un poco inferior al del acetato de celulosa Merck o acetato de referencia.

Cuadro 2. Análisis de los derivados de las celulosas de broza y pergamino de café.

	Celulosa			
	Broza	Pergamino	Merck	Comercial
<i>Acetato</i>				
GS ¹	2,8 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1
% Acetilo	43 ± 2	40 ± 1	42 ± 1	40 ± 1
Color	Amarillo	Amarillo	Blanco	Blanco
TA (°C) ²	180	180	195	215
IR (cm-1)	1750	1745	1740	1750
<i>Carboximetil</i>				
GS	1,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Pureza	98 ± 1	99 ± 1,0	94 ± 1	100 ± 1
Color	Amarillo	Amarillo	Blanco	Blanco
Viscosidad ³	1,44	1,58	1,57	2,84
IR (cm -1)	1600	1600	1600	1600
<i>Bencil</i>				
GSR ⁴	0,33 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,36 ± 0,02	
Color	Amarillo	Amarillo	Amarillo	
TA (°C)	140	145	115	
IR (cm-1)	1505,740	1505,740	1505,740	

1 Grado de sustitución

2 Temperatura de ablandamiento

3 Viscosidad relativa

4 Grado de sustitución relativo

El espectro IR fue similar al del acetato comercial. La posición de la absorción atribuida al alargamiento del grupo carbonilo se situó entre 1740/cm y 1750/cm. No se observaron bandas de absorción entre 1450/cm y 1750/cm que podrían ser atribuidas a una contaminación de lignina en el producto final (Zhksnkov, 1966; Sibaja *et al.*, 1986).

El GS de las CMC de broza y pergamino fueron mayores que los del producto obtenido de celulosa Merck o de la CMC BDH y sus purezas fueron comparables con la de este último producto. Sin embargo, las viscosidades de sus soluciones diluidas fueron menores que la CMC comercial lo que podría ser atribuido a un proceso de depolimerización mayor debido a las condiciones de reacción. En apoyo a esta suposición se ha observado, en el caso de la síntesis de CMC de cáscara de piña, una disminución de la viscosidad conforme aumenta el tiempo de reacción de carboximetilación, a pesar que el GS se mantiene prácticamente constante.

Los análisis IR de las CMC sintetizadas fueron similares al de la CMC BDH de baja sustitución. La absorción atribuida al grupo carbonilo se sitúa a 1600/cm.

En el caso de los productos bencilados es difícil determinar el grado de bencilación absoluto. El número de grupos bencilo introducidos se evaluó entonces de manera relativa utilizando la espectroscopía IR y tomando como referencia la dicitohexilcarbodimida (Moya-Portuguéz *et al.*, 1988).

Las BC de desechos fueron obtenidas con grados de sustitución similares al de la celulosa Merck bencilada. Los análisis IR de los materiales sintetizados fueron similares. Las bandas atribuidas a los grupos fenilo que se adicionaron a la cadena polimérica se sitúan a 1505/cm y 740/cm (Hatakemaya *et al.*, 1984).

La temperatura de ablandamiento de las BC de desechos fue superior a la del producto obtenido de celulosa Merck lo que indica una mejor estabilidad térmica de esos productos.

Los materiales obtenidos de desechos fueron de color amarillo, posiblemente como resultado de materias contaminantes en las celulosas de partida que contienen cantidades apreciables de lignina y cenizas, principalmente. Cuando estos contaminantes fueron prácticamente eliminados, mediante un proceso de extracción más riguroso en medio básico a temperatura de ebullición y

lavados con ácido clorhídrico diluido, se pudo mejorar notablemente el color de los derivados de celulosa.

La solubilidad de los acetatos sintetizados fue similar a la del producto comercial cuando se ensayó con una serie de solventes (Cuadro 3). Esto indica que se produjo una distribución uniforme de los grupos acetilo a lo largo de la cadena polimérica (Kirk y Othmer, 1979) similar a la del producto comercial.

Las solubilidades de las CMC y las BC de desechos fueron iguales a los productos de referencia con respecto a la serie de solventes que se muestran en el Cuadro 3.

En cuanto a las curvas de absorción de agua de los acetatos, existe una relación directa entre la ganancia de humedad y la humedad relativa a que está expuesto cada material.

En la Figura 1 se representan estos mismos análisis en el caso de las CMC. Las curvas son típicas de los materiales higroscópicos (Hatakeyama *et al.*, 1984). En este caso se observa una relación directa, no observada en el caso de los acetatos, entre el GS y el porcentaje de agua absorbida, sobre todo para valores de humedad relativa superiores al 50%. Esto puede ser atribuido a la fuerte interacción de los grupos carboxi COONa introducidos con las moléculas de agua. Observaciones similares fueron realizadas cuando se estudiaron CMC de celulosa de otros orígenes.

CONCLUSIONES

Con este trabajo se ha demostrado que los desechos de café pueden ser utilizados para obtener derivados de celulosa como acetato de celulosa, carboximetilcelulosa y bencil celulosa.

Los rendimientos con que se obtuvieron estos productos fueron satisfactorios si se comparan con los obtenidos a partir de celulosa comercial.

Los análisis efectuados mostraron grandes similitudes entre los materiales sintetizados y los respectivos productos comerciales, por lo que de esta manera se presentan otras alternativas para la utilización de los desechos sólidos del café.

RESUMEN

Se sintetizó acetato de celulosa, carboximetilcelulosa y bencilcelulosa a partir de celulosa de

Cuadro 3. Solubilidad de los acetatos de celulosas, carboximetilcelulosas y celulosas benciladas, derivados de desechos de café.

Solvente	Celulosa			
	Broza	Pergamino	Merck	Industrial
<i>Acetatos de celulosa</i>				
Acetona	s	s	s	S
Acetona: Agua (9:1)	s	s	S	S
CHCl/EtOH (9:1)	S	S	S	S
Metilcelosolve	h	h	h	h
CHCl/MetOH 9:1	S	S	S	S
<i>Carboximetil celulosas</i>				
Dioxano	i	i	i	i
Benceno	h	h	h	h
Etanol	i	i	i	i
Metanol	i	i	i	i
Acetona	s	s	s	s
Agua	S	S	S	S
<i>Celulosa benciladas</i>				
NaOH, 3 M	i	i	i	
HCl, 3M	i	i	i	
Etanol	i	i	i	
Acetona	i	i	i	
CH ₂ Cl ₂	h	h	h	
Benceno	h	h	h	
Tolueno	h	h	h	

s = Parcialmente soluble

i = Insoluble

S = Soluble

h = Hinchamiento.

pulpa (broza) y pergamino de café, como una alternativa a la utilización de los desechos de la caficultura.

Para los tres productos sintetizados el rendimiento obtenido fue satisfactorio al compararse con el de la celulosa comercial; no obstante, en el caso de la celulosa de pergamino el rendimiento fue superior. Las características de los derivados obtenidos fue similar a aquellos de uso comercial.

LITERATURA CITADA

DIRECCION GENERAL DE ESTADISTICA Y CENSOS.
Departamento de Transacciones Internacionales del Banco Central de Costa Rica. 1985. San José, DGEC.

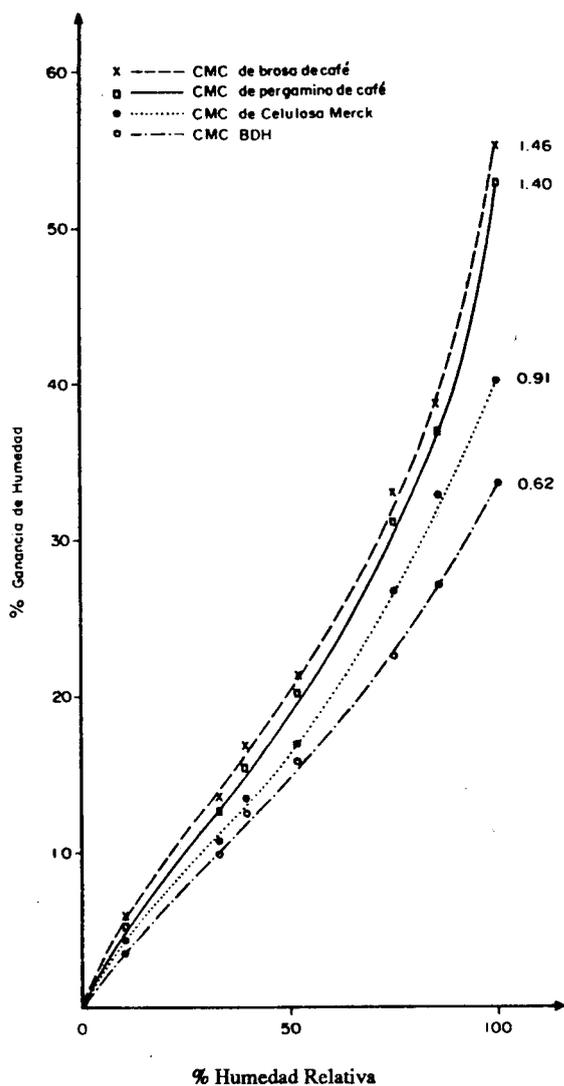


Fig. 1. Curva de absorción de agua de carboximetil celulosas con diferentes grados de sustitución.

CORRALES, F. 1989. Análisis preliminar de los subproductos de la actividad cafetalera en Costa Rica. *In* Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de la Química (1., 1989, San José). p. 20-23.

CHAVES, M.A. 1985. Diagnóstico sobre la producción y utilización de los residuos agrícolas y agroindustriales en Costa Rica. *In* Taller Regional PNUMA. (1985, San José). Memorias. San José, (CEPAL), GEPLACEA. p. 155-321.

FRANCIS, C.V. 1953. *Anal. Chem.* 25(6).

GENUN, L.B.; MALLATT, R.C. 1941. *Ind. Engin. Chem.* 13(6).

GUHA, A.K. 1981. *J. Text. Assoc. (India)* 42(4):151-152.

HATAKEYAMA, H.; YANO, S.; SHINAGAWA, S.; YAMASAKI, N.; HIROSE, S.; KASUGA, K.; JOEDODI-BRATO, R.; PRATTW, W. 1984. Research on utilization of inutilized plant materials. Report of International Research and Development Cooperation. p. 70-93.

KHUNDKAR, M.H.; BHATTACHARJEE, A.K.; MOSIHUZ-ZAMAN, M. 1965. *J. Sc. Ind. Res. (Pakistan)* 8(3):89-94.

KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. 1979. *Enciclopedia of chemical technology.* 3 ed. New York, Wiley and Sons. p. 5, 70-163.

MALM, C.J.; TANGHE, L.E.; LAIRD, B.C. 1946. *Ing-Engin. Cem.* 38(1):77-82.

MOSIHUZZAMAN, M.; ROY, J.C.; ALI, Z. 1980. *Dacca University Studies, B.* 28(1):47-52.

MOYA-PORTUGUEZ, DURAN-CHAVARRIA, M.; SIBAJA, R. 1988. *Ing. y Cienc. Quim.* 12:1-2, 24-27.

SIBAJA, R.; MOYA, M.; DURAN, M. 1989. *In* Congreso Nacional de Ciencias y Tecnología de la Química (1., San José, Costa Rica). p. 7-9, 13-16.

SIBAJA, M.; DURAN-CHAVARRIA, M.; BOLAÑOS, R.; MATA-SEGREDÁ, J. 1982. *Ing. y Cienc. Quim.* 6(2):183-184.

SIBAJA, R.; DURAN, M.; BOLAÑOS, R.; BRAVO, M.; MATA, J. 1986. *Ing. y Cienc. Quim.* 10:3-4, 51-53.

ZHKSNKOV, R.G. 1966. *Infrared spectra of cellulose and its derivatives.* New York, Academician B.I. Stepanov, Consultants Bureau.