





EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS DE HOJAS DE MAÍZ

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE FROM CORN HUSK WASTE

Sergio Mayta-Paucara¹ , Edgar Norabuena-Meza² , Arnold Tello-Sánchez , María E. Quintana-Cáceda^{1*} 

¹Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

²Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

Recibido (Received): 10/03/2023

Publicado (Published): 20/12/2023

RESUMEN

El maíz es el cereal más cultivado en el mundo, sin embargo, solo el 20% de la masa total de la planta corresponde a la parte comestible, dejando el resto como residuos cuyo aprovechamiento constituye aún un reto. En particular, en el Perú, los residuos de la cosecha del maíz generalmente se disponen mediante la incineración al aire libre, impactando en los suelos y generando la liberación de gases de efecto invernadero. En este contexto, la valorización de residuos para la obtención de materiales con valor agregado es de importancia desde el punto de vista medioambiental y comercial. Atendiendo esta problemática, la presente investigación estudia la extracción de fibras celulósicas a partir de residuos de hojas de maíz. La celulosa es el biopolímero más abundante en nuestro planeta y posee aplicaciones en la industria biotecnológica. La extracción se realizó con un rendimiento del 79.4% mientras que la pureza de la celulosa fue de 72.3%. Por otro lado, las medidas obtenidas por difracción de rayos X permitieron identificar intensos picos en un patrón característico de la celulosa tipo I, a la vez que se estimó el índice de cristalinidad en un valor de 45. Así mismo las bandas espectrales de la celulosa fueron caracterizadas por espectroscopia FT IR, mientras que las imágenes obtenidas por microscopio electrónico evidenciaron el cambio en la morfología del material desde una estructura irregular y rugosa hacia una conformación fibrilada típica de la celulosa. Esta investigación verificó la viabilidad de la extracción de celulosa y aporta un nuevo enfoque para la valorización de los residuos agroindustriales en el Perú.

Palabras clave: celulosa, hojas de maíz, valorización de residuos

ABSTRACT

Corn is the most harvested cereal in the world, however, only 20% of the total mass of the plant corresponds to the edible part, leaving the rest as residues whose valorization is still a challenge. In particular, in Peru, corn wastes are generally disposed of by incineration in the open air, impacting the soil and generating the release of greenhouse gases. In this context, the valorization of waste to obtain added-value materials is of importance from both the environmental and commercial point of view. Addressing this problem, the present investigation studies the extraction of cellulosic fibers from corn husk waste. Cellulose is the most abundant biopolymer on our planet and has applications in the biotechnology industry. The extraction was carried out with a yield of 79.4% while the purity of the cellulose was 72.3%. On the other hand, the measurements obtained by X-ray diffraction allowed us to identify intense peaks in a characteristic pattern of type I cellulose, while the crystallinity index was estimated at a value of 45. Likewise, the spectral bands of cellulose were characterized by FT IR spectroscopy, while the images obtained by electronic microscope evidenced the change in the morphology of the material from an irregular and rough structure to a fibrillated conformation typical of cellulose. This research verified the feasibility of cellulose extraction and provides a new alternative towards the valorization of agro-industrial waste in Peru.

Keywords: Cellulose, corn husk, waste valorization

INTRODUCCIÓN

La producción de bienes agrícolas no solo es fundamental para asegurar la disponibilidad

alimentaria global, sino que también contribuye con el desarrollo económico y social de las comunidades.

* Corresponding author.: María E. Quintana
E-mail: mquintana@uni.edu.pe

En este contexto, los volúmenes de producción agrícola se han incrementado sustancialmente a nivel global durante las últimas décadas, alcanzando 9.4 billones de toneladas en 2019, lo cual representa un 53% más respecto al 2000 [1].

Al mismo tiempo, dicho incremento genera abundantes residuos agro industriales que son el resultado del cultivo y procesamiento de materias primas como cereales, frutas, tallos, malezas, hojarasca, aserrín, entre otros [2].

En tal sentido, el maíz es el cereal más ampliamente cultivado a nivel global, con una producción mayor a 1 billón de toneladas por año [3]. En el Perú, según información del MIDAGRI [4], la producción de maíz alcanzó más de 414 mil toneladas durante el 2020, lo cual supone más de 300 mil toneladas de residuos sin una estrategia clara de disposición o valorización.

Por otro lado, la valorización de residuos lignocelulósicos mediante la obtención de biomateriales ha despertado un interés particular en la industria y comunidad académica debido a su bajo costo [5], abundancia [6] y relativa accesibilidad [7].

En particular, la celulosa ha tomado especial relevancia debido a sus propiedades como biodegradabilidad [8], biocompatibilidad [5], excelente comportamiento mecánico (resistencia a la tracción entre 5 y 7 GPa) [9], y su versatilidad en la síntesis de productos derivados con valor comercial, incluyendo carboximetilcelulosa, nanocelulosa, y acetato de celulosa [10], [11].

Así, algunos usos de la celulosa incluyen su aplicación en la industria de empaques [12], como emulsificante en la industria alimentaria [13] y, más recientemente, como mejorador de la resistencia mecánica en la formulación de composites poliméricos [14].

Desde el punto de vista químico, la celulosa es un biopolímero formado por cadenas lineales compuestas por unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos β -(1 \rightarrow 4) [15]. Por otro lado, a nivel estructural, se configura de fibras de longitudes de 2 a 20 μ m [16], formando redes compactas debido a los enlaces de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares [17].

Además, con respecto a su estructura, se puede distinguir entre regiones cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (menos ordenadas) [17]; la distribución de estas porciones dependerá de la

fuente de obtención y de la metodología de extracción [18].

Bajo este panorama la presente investigación busca valorizar esta biomasa. Así, para lograr el objetivo se empleará la combinación de tratamientos mecánicos y químicos, además de, técnicas de análisis y caracterización instrumental.

1. ANTECEDENTES

La biomasa lignocelulósica se caracteriza por ser de naturaleza recalcitrante (resistencia de la pared celular vegetal a su deconstrucción) [5]. Por lo tanto, para superar esta resistencia se emplean tratamientos de fraccionamiento. Estos últimos permiten acondicionar la materia prima a fin de que los tratamientos posteriores de extracción puedan ser más efectivos.

Los principales procesos y operaciones para el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica incluyen: tratamientos mecánicos [19] (por ejemplo: prensado, molienda, reducción de tamaño, extracción), termoquímicos [20] (por ejemplo: pirólisis), bioquímicos (por ejemplo: fermentación, procesos enzimáticos) y químicos [21] (por ejemplo: tratamiento alcalino, amonificación, hidrogenación, oxidación).

En particular, los estudios sobre la extracción de celulosa a partir de biomasa lignocelulósica combinan la acción del fraccionamiento con tratamientos químicos selectivos que permitan aislar las fibras de celulosa y eliminar las impurezas [22].

Bajo ese panorama es que se han desarrollado una serie de investigaciones para extraer celulosa a partir de biomasa lignocelulósica, principalmente mediante la combinación de pretratamientos mecánicos y alcalinos, seguidos de un blanqueado (purificación con agentes oxidantes o reductores) [23], hasta finalmente tratamientos en presencia de ácidos concentrados para obtener micro/nano formas de celulosa.

En ese sentido, algunos residuos agroindustriales típicamente reportados son el bagazo de caña [24], las cascarillas de arroz [25], las semillas de tuna [26], los residuos de hojas de la palma del coco [27], y los residuos de los tallos de ajo [28].

Respecto a la extracción de celulosa a partir de hojas de maíz destacan los trabajos de Carvalho-Mendes et al. [29] y Smyth et al. [30].

La investigación de Carvalho-Mendes et al. [29] estudia la obtención de nano cristales de celulosa a partir de residuos de maíz mediante un tratamiento alcalino y blanqueado con peróxido de hidrógeno.

A través de los difractogramas obtenidos por rayos X se determinó el índice de cristalinidad (IC) del material entre 81 a 92%, mientras que a partir de la aplicación de un diseño de experimentos concluyó que el tiempo de reacción tenía un impacto significativo en el índice de cristalinidad del material (p value 0.0018). El mayor IC (92%) fue obtenido durante 120 min de reacción. Los cristales obtenidos tenían una forma irregular y esférica.

De manera similar, Smyth et al. [30] obtuvieron cristales de celulosa de 940 nm de longitud y 6 nm de diámetro. Se reportó que tanto el tratamiento alcalino como el blanqueado tenían influencia en la remoción de los componentes no celulósicos, obteniendo un material con más del 80% de contenido de holocelulosa. Esta celulosa fue aplicada como refuerzo en la preparación de películas poliméricas.

Por otro lado, Silverio et al. [31] obtuvieron celulosa a partir de residuos de la coronta del maíz. El rendimiento del proceso de purificación (alcalino y blanqueado) fue estimado en 41%, mientras que el contenido de celulosa en la muestra purificada fue mayor al 62%, con una significativa reducción de la hemicelulosa y lignina. Así mismo, el IC fue calculado en 73.3, mientras que los picos característicos en el difracto grama de rayos X permitieron identificar la celulosa del tipo I.

A nivel regional, Hernández-Hernández et al. [32] lograron extraer celulosa de hojas de maíz de la localidad mexicana Metztlán. Se implementó una extracción comparativa mediante una hidrólisis ácida y un procedimiento Etanosolv, respectivamente. En ambos casos se logró obtener muestras celulósicas con un IC alrededor del 50%, sin embargo, concluyeron que resultó necesario combinar estos tratamientos con un blanqueado a fin de una mayor eliminación de impurezas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales y reactivos

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se utilizaron sin modificación alguna. Durante todas las operaciones se utilizó agua desionizada con un pH de 7 y una conductividad de 3 μ S. El ácido acético glacial fue adquirido de Duksan Reagents, el hidróxido de sodio y clorito de sodio de Spectrum Laboratory Products.

2.2 Acondicionamiento de la materia prima

Las hojas de maíz se recolectaron en mercados locales de la ciudad de Lima, Perú. Posteriormente, se clasificaron según su integridad y se lavaron dos veces. Seguidamente se colocaron en una estufa a 45°C durante 24 horas. Las hojas secas se cortaron en chips y fueron trituradas en un molino, luego se tamizaron a un diámetro de partícula de 1mm. El polvo de hojas de maíz secas resultante se etiquetó como "PHM".

2.3 Extracción de celulosa

Tratamiento alcalino

El polvo de hojas de maíz secas (PHM) se trató con hidróxido de sodio al 4% p/v, manteniendo una relación sólido/líquido de 1 a 25. La mezcla de reacción se agitó a 500 rpm a 80°C durante 4 horas. Después de transcurrir el tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se lavó con agua desionizada hasta que el pH fuera neutro. Este tratamiento se realizó dos veces.

Seguidamente, se calculó el contenido de sólidos presente en la pulpa resultante después del segundo tratamiento alcalino. Finalmente, esta última muestra se secó durante 12 horas a 45°, el producto resultante se etiquetó como "2TA". Así mismo, la composición de esta última muestra fue determinada.

Blanqueado

Después del doble tratamiento alcalino, se realizó el blanqueado utilizando clorito de sodio (NaClO_2 , 1.7% p/v). Para tal fin, la solución de NaClO_2 se acidificó hasta un pH de 3.8 añadiendo gotas de ácido acético 6M. Posteriormente la solución se mezcló con el sólido resultante del doble tratamiento alcalino ("2TA"), y esta mezcla se calentó hasta ebullición bajo la acción de una campana extractora de aire.

Después de dejar la mezcla reaccionar durante 1 hora, esta se dejó enfriar y simultáneamente la pulpa resultante se lavó y filtró hasta que el pH fuera 7. La pulpa resultante del lavado se dispuso en una estufa durante 12 horas y luego se trituró/tamizó para su posterior almacenamiento. Este producto celulósico fue etiquetado como "MB".

2.4 Determinación de la composición

El contenido de lignina ácida insoluble se determinó para las muestras "PHM", "2TA" y "MB" en base al estándar TAPPI T 222 om-02 [33].

Los "extractivos" se determinaron únicamente para la muestra "PHM", de acuerdo con el estándar TAPPI T204 cm97 [34], utilizando n-

hexano y etanol como solventes en una extracción Soxhlet de dos etapas.

El contenido de celulosa y holocelulosa se determinó para las muestras “PHM”, “2TA” y “MB” en base a la metodología de Wise et al. [35], dicha metodología ha sido ampliamente usada [30], [36], en el análisis de materiales lignocelulósicos.

El contenido de humedad en las muestras “PHM” y “MB” se determinó de forma gravimétrica, registrando el peso antes y después de secar a 103°C durante 24 horas.

2.5 Técnicas de caracterización instrumental

Se realizó la caracterización por espectroscopia infrarroja IR-TF (Shimadzu IR Prestige 21) en la región de 2000 a 800 cm^{-1} , usando 20 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} .

La cristalinidad se estudió por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker XDR (XD8 Advance). El ángulo “ 2θ ” para el rango de barrido se fijó de 5° a 50°, mientras que la longitud de onda del haz fue de 1,54 Å.

Para la determinación del índice de cristalinidad (IC) se usó la ecuación de Segal[37]:

$$IC = \frac{I_2 - I_1}{I_2}$$

Donde:

I_1 es la intensidad mínima entre los picos $2\theta = 15-16^\circ$

I_2 es la intensidad del pico asignado en $2\theta = 22,6^\circ$

Para estudiar la morfología de las muestras de celulosa se obtuvieron imágenes de microscopio electrónico (marca Zeiss y modelo S3400N) a diferentes aumentos. El voltaje de trabajo fue de 15Kv.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Fig.1 se presentan imágenes de los procedimientos de extracción y las muestras obtenidas a lo largo del mismo.



Fig. 1. Recolección, clasificación y lavado de la materia prima (a), (b); hojas de maíz secas (c); primer (d) y segundo (e) tratamiento alcalino (2TA); tratamiento de blanqueado (f); hoja de maíz seca y molida (PHM) (g) y muestra blanqueada “MB” (h).

Se verificó que la hoja de maíz seca “PHM” posee en su composición: lignina, hemicelulosa, celulosa y un menor porcentaje de componentes no estructurales “extractivos” [22] (ceras, resinas, grasas y sales de bajo peso molecular [18]). En la Tabla I se detalla la composición porcentual de las muestras según el tratamiento aplicado.

Respecto al contenido de humedad, la hoja de maíz PHM, posee el mayor contenido de agua. Esto se debe a la capacidad de absorción de agua, propiedad típica en la biomasa lignocelulósica [7].

Tabla I
Composición de las hojas de maíz secas, muestra después del doble tratamiento alcalino con NaOH y la muestra blanqueada con clorito de sodio.

Muestra	Hoja de maíz seca (PHM)	2° Tratamiento alcalino (2TA)	Muestra Blanqueada (MB)
%Humedad	11.2	9.6	6.7
% Lignina	12.4	10.1	3.8

% Hemicelulosa	44.1	19.4	7.9
% Celulosa	29.7	48.5	72.3
% Extractivos	7.2	-	-

De forma similar, Smyth et al [30] reportaron el contenido de celulosa de la misma materia prima en 31.3% mientras que Carvalho-Mendes et al [29] lo calculó en 35 %. Estas diferencias respecto a la hoja de maíz peruana se podrían deber a distintas condiciones climáticas y geográficas de cultivo.

Por otro lado, comparando respecto a otras investigaciones de obtención de celulosa en el Perú, el contenido de celulosa en la hoja de maíz es mayor que el correspondiente en la cascara de piña (19%) [38], pero menor que en los tallos de quinua blanca (43%) [39]. Sin embargo, teniendo en cuenta la abundancia y disponibilidad de la hoja de maíz respecto a otros residuos, esta se posiciona como una atractiva fuente alternativa para la extracción de celulosa.

A nivel macroscópico se evidencia un desvanecimiento en el color de las muestras desde un marrón oscuro hasta un amarillo pálido y blanco según se aplican el tratamiento alcalino y de blanqueado (Fig. 1 g, h). Esto se debe a que a medida que aplicamos cada tratamiento químico, las impurezas y los compuestos no deseados se extraen en cada etapa [36], por lo que la eliminación de subproductos produce una sustancia con un alto contenido de celulosa [30].

En ese sentido, el color oscuro del licor (Fig. 1 d) en el tratamiento con soda caustica se debe a la solubilización de las ligninas y demás impurezas [40].

Así, durante el tratamiento alcalino las hemicelulosas son susceptibles a solubilizarse debido a su menor peso molecular y mayor contenido de grupos funcionales ramificados enlazados a la lignina [41]. Por lo tanto, el ataque de la base a estos enlaces genera la formación de radicales hidroxilos causando la oxidación de las moléculas de lignina hasta formar una estructura con el álcali que es parcialmente soluble [42].

Dichas observaciones se verifican a partir del análisis de composición (Tabla I), donde se evidencia la disminución del contenido de lignina y hemicelulosa para la muestra "MB" hasta un mínimo de 3.8 % y 7.9 %, respectivamente.

Adicionalmente, la remoción y degradación de las estructuras de la lignina y hemicelulosa va acompañada de cambios en la estructura [22], composición [23] y cristalinidad del material [43].

Para analizar estos efectos, a continuación, se presenta el análisis y discusión de las técnicas instrumentales de caracterización.

Difracción de rayos X

En la Fig. 2 se presentan el difractograma y espectro de las muestras obtenidas por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, respectivamente.

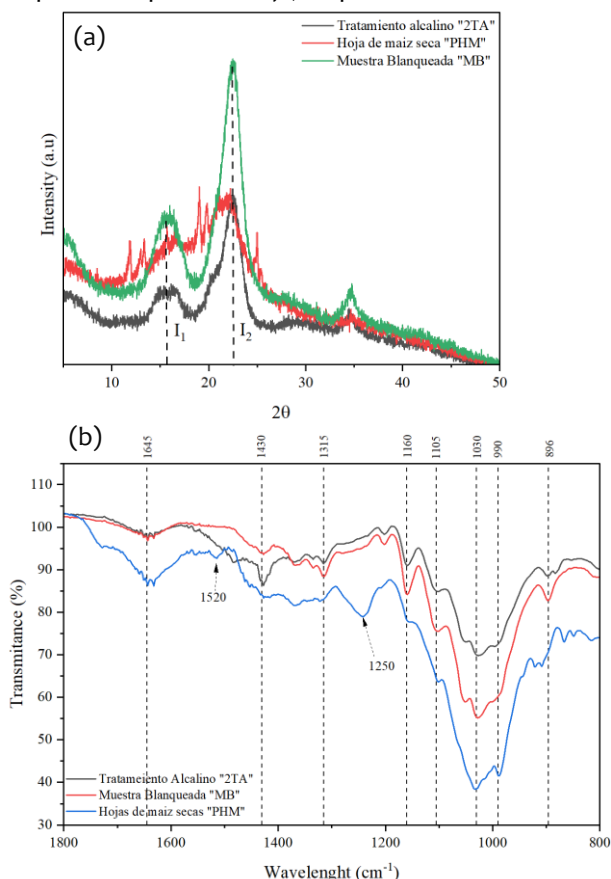


Fig. 2. Difractograma obtenido por difracción de rayos X (a) y espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja

Los principales picos en la muestra blanqueada "MB" se ubican en valores 2θ alrededor de 16° , 22° y 34.5° . Estas señales son típicas en la celulosa del tipo I [44], [28], y corresponden a los planos de red (110), (200) y (004), respectivamente [36].

La hoja de maíz "PHM" (fig.2.a) exhibe señales en picos anchos y sin un patrón definido, debido a que en su composición presenta componentes amorfos. Las señales anchas en 20° , 30° y 37° podrían atribuirse a señales no celulósicas de la lignina, hemicelulosa y componentes no estructurales [40].

En particular, según Tarchoun et al [45]. La señal a 30° corresponde a señales de impurezas minerales, principalmente silica, típicamente presente en biomasa lignocelulósica. Así, la desaparición de esta señal es un indicio de la remoción simultánea de componentes inorgánicos y

la deslignificación por el doble tratamiento alcalino “2TA”.

Conforme se aplican los tratamientos químicos, los picos se hacen más intensos y definidos, señal de un aumento en la cristalinidad debido a la remoción de componentes amorfos e impurezas [46], [47]. Esta remoción altera la estructura del material y genera el reordenamiento de los cristales que conforman las moléculas de la celulosa [27].

Así mismo, el incremento en la cristalinidad se asocia con un aumento en la rigidez y dureza del material, propiedades que son ampliamente apreciadas y que recientemente tienen aplicación en el reforzamiento de materiales [47].

El índice de cristalinidad (IC) de la muestra blanqueada “MB” se calculó utilizando la ecuación de Segal et al [37] en un valor de 45.6. Un valor de IC más alto de la celulosa extraída se asocia con una mayor remoción de la hemicelulosa amorfa y la lignina, tanto por el tratamiento con el hidróxido de sodio y el blanqueo [33].

La celulosa obtenida por blanqueo con NaClO₂ tuvo un 72% del valor IC de la celulosa obtenida a partir de eucalipto y un 79% del valor IC de la celulosa obtenida a partir de bagazo, dos fuentes típicas leñosas y no leñosas [34]. Por lo tanto, se verifico que es posible obtener productos celulósicos con grados de cristalinidad comparables con fuentes convencionales.

Tratamientos adicionales como la hidrólisis ácida generan la formación de celulosa micro/nano cristalina, incrementando el IC y por lo tanto con mejores propiedades mecánicas.

El tamaño del cristal se calculó con la ecuación de Scherrer, según el método de Kumar et al. [29], el valor fue de 4.24nm en la dirección del plano (200).

Otro aspecto interesante a notar es que entre los valores de $2\theta = 15^\circ$ y 17° existen dos picos que ocasionan una señal superpuesta. La determinación por separado de ambos picos se puede obtener por la técnica de convolución. Esta técnica fue utilizada por Trache et al. [35] cuando obtuvo celulosa a partir de fibras de esparto (*Stipa tenacissima* L.). Un análisis detallado de esta técnica se puede encontrar en el trabajo de Wada et al. [36] y He et al. [37].

Espectroscopia Infrarroja

Se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja FT IR para estudiar los grupos funcionales asignados a cada banda espectral.

En la Fig. 2 (b), a 1645 cm^{-1} identificamos señales de las vibraciones de estiramiento C=O, sin embargo, en la región también están presentes señales de vibraciones O-H del agua absorbida, de acuerdo a la tendencia de absorber humedad de la biomasa lignocelulósica [7], por lo que se debe aplicar una técnica de secado eficaz para mitigar este efecto.

Alrededor de 1430 cm^{-1} encontramos una señal atribuida a la deformación C-H en los grupos metilo de los anillos de lignina [48]. Esta banda se vuelve más intensa según se aplican los tratamientos, hecho que macroscópicamente se verifica con la desaparición de la coloración marrón clara, típicamente por la presencia de lignina remanente [49].

En $1315\text{-}1327\text{ cm}^{-1}$ se encuentran señales correspondientes a vibraciones C-C y C-O [50]. La banda de absorción en 1160 cm^{-1} se atribuye a la vibración C-OH, mientras que según Kallel et al. [28] la vibración del anillo de piranosa C-O-C origina una banda a 1048 cm^{-1} .

Por otro lado, la banda intensa en la celulosa blanqueada a 895 cm^{-1} se atribuye a las señales de los enlaces glucosídicos β , estos picos son asociados a muestras parcialmente puras de celulosa [6].

De forma similar la banda a 1057 cm^{-1} , en el espectro de la muestra blanqueada corresponde a vibraciones C-O-C del anillo de la piranosa [51], confirmando la identidad del material.

Así mismo, en la muestra blanqueada “MB”, no están presentes los típicos picos de lignina y hemicelulosas, lo que supone la eliminación de estos dos componentes. Estas señales generalmente se muestran a 1740 cm^{-1} (atribuidas a los enlaces éster de grupos carboxílicos en la lignina y grupos urónicos en las hemicelulosas [52]), y a 1520 cm^{-1} - 1250 cm^{-1} (asignadas a vibraciones de estiramiento C=C y C=O en las ligninas) [53].

Finalmente, picos más intensos en las señales de celulosa podrían ser un indicativo de mayor contenido de la misma [30]. Esta observación tiene sustento en el incremento porcentual del contenido de celulosa conforme se realizan los tratamientos. El producto celulósico final “MB” posee un 72.3% de pureza de celulosa (Tabla I).

Se presentan las imágenes de microscopio electrónico para la etapa inicial, intermedia y final después de la aplicación de los tratamientos alcalinos y de blanqueo.

Estudio morfológico

La fig. 3 muestra las imágenes de la superficie de la hoja de maíz seca “PHM”, la muestra posterior al tratamiento alcalino “2TA” y la muestra celulósica blanqueada “MB” con diferentes magnificaciones.

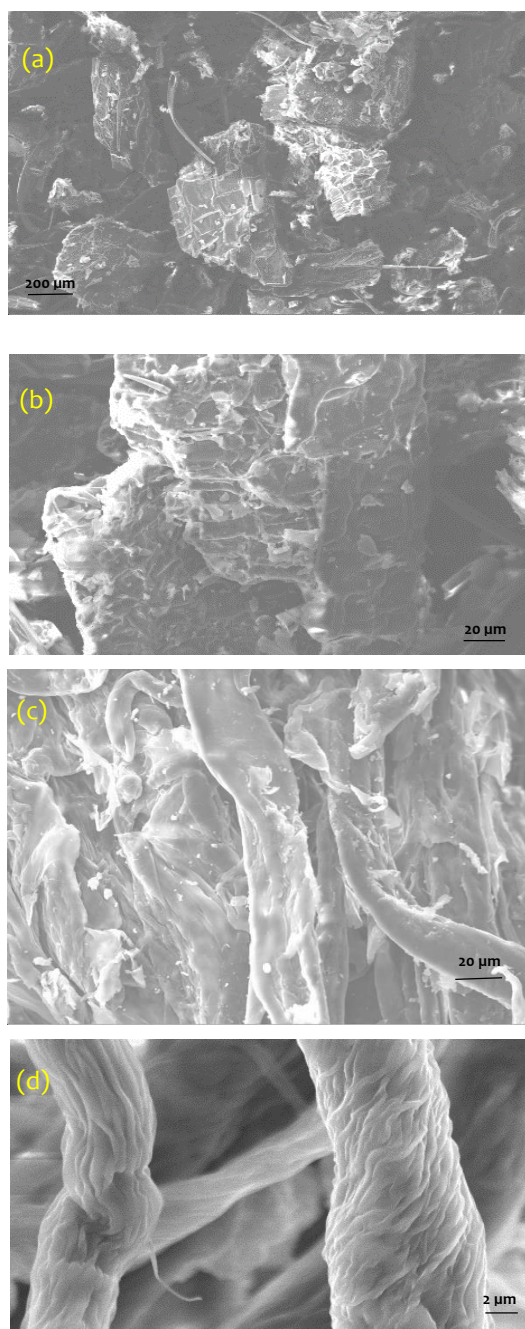


Fig. 3. Imágenes obtenidas por microscopio electrónico de la hoja de maíz seca “PHM” (a), (b); muestra posterior al segundo tratamiento alcalino “2TA” (c) y la muestra blanqueada “MB” (d) a distintas magnificaciones (200 µm, 20 µm y 2 µm)

Dichas imágenes permiten evidenciar el cambio neto en la morfología del material producto de la aplicación de la metodología de extracción de celulosa.

En la Fig. 3 (a y b) se exhibe la morfología irregular, compacta y amorfa de la materia prima: la hoja de maíz seca. Esta estructura rígida es típica entre los materiales lignocelulósicos debido a la interacción entre la celulosa, lignina y hemicelulosa, así como a la presencia de componentes no estructurales [54]. Maheswari et al.[27] y Akinjokun et al. [51] realizaron observaciones similares en hojas de palma de coco, y cascaras de cacao, respectivamente.

Después del segundo tratamiento alcalino, existe un cambio en la morfología evidenciado por la desaparición del arreglo rígido debido a la remoción parcial de compuestos de la lignina y hemicelulosas [40], acompañado por la liberación de estructuras parcialmente fibriladas de celulosa y el aumento del área superficial.

De hecho, se verificó un cambio sustancial de porciones rígidas y sólidas de más de 200 µm a fibrillas parciales con diámetros de hasta 20 µm. Sin embargo, aún existían impurezas (Fig 3.c) que aún se observan sobre la superficie de las fibrillas de celulosa y que fueron eliminadas con el blanqueo.

Estos remanentes, además, mantienen unidas a las microfibrillas [54], por lo que su eliminación permite obtener redes fibrilares individualizadas de microcelulosa, disposición que se caracteriza por mejores propiedades mecánicas [36].

En el caso de la muestra celulósica blanqueada “MB”, se pudo visualizar una conformación fibrilar con fibrillas de diámetros semejantes y longitudes variables. Se evidencia que la lignina y hemicelulosa, estructuras que mantienen las fibras de celulosa unidas [24] [53], fueron removidas durante los tratamientos, dejando principalmente fibras de celulosa largas e individualizadas.

Esta observación se sustenta en la evidencia obtenida por espectroscópica infrarroja y difracción de rayos X, respecto a la eliminación de lignina, hemicelulosa y demás impurezas. También hubo una reducción en el diámetro de las fibrillas en comparación con las muestras tratadas con álcali de 20 µm a 10 µm en promedio.

CONCLUSIONES

- En la presente investigación se logró obtener celulosa con un 72.3% de pureza a partir de residuos de hojas de maíz con una eficiencia de extracción del 79.4%.
- Los grupos funcionales característicos de la celulosa se evaluaron mediante espectroscopia infrarroja, verificando la identidad de la sustancia. El análisis de cristalinidad permitió estimar el índice de cristalinidad en 45.6, mientras que las imágenes SEM evidenciaron una estructura compuesta por microfibrillas de celulosa individualizadas.
- Se pudo verificar que los residuos agroindustriales peruanos constituyen una fuente alternativa para la obtención de biomateriales con valor agregado.
- En particular, esta investigación proporciona una alternativa de valorización de los abundantes residuos de hojas de maíz mediante la obtención de celulosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología (CEMAT) por las facilidades brindadas en cuanto a análisis instrumentales y uso de ambientes. El presente trabajo se pudo realizar gracias al financiamiento del proyecto FONDECYT-204-2020.

REFERENCIAS

- [1] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, "Production, trade and prices of commodities", in *World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2021*. Rome, Italy, 2021, pp. 11-26. Accessed: Mar. 05, 2023. [Online]. Available: <https://www.fao.org/3/cb4477en/online/cb4477en.html#chapter-2>
- [2] M. Vallejo et al., "Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, strawberry-tree fruit and fava," *Bioresources and Bioprocessing*, vol. 8, no. 25, Apr. 2021, doi: 10.1186/s40643-021-00377-3
- [3] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). "Series de datos y archivos suspendidos / Precios al Productor (archivo) – Metadatos" distributed by Statistics Division (ESS), <https://www.fao.org/faostat/es/#search/maiz>
- [4] Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego MIDAGRI, "Maíz Choclo, Semana Nacional de las frutas y verduras 2021", Perú. [Online]. Available: https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/1828781/Brochure_Maiz%CC%81z%20Choclo.pdf.pdf
- [5] D. Klemm, et al., "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, May 24, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [6] L. K. Kian, et al., "Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber," *Int J Biol Macromol*, vol. 156, pp. 347–353, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.IJBIOMAC.2020.04.015
- [7] Mussato S., *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier, 2016.
- [8] K. Dhali, et al., "A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability," *Science of the Total Environment*, vol. 775, Jun. 25, 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871.
- [9] M. Jakob et al., "The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: A review," *Prog Mater Sci*, vol. 125, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.PMATSCI.2021.100916
- [10] M. I. H. Mondal, et al., "Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste," *Int J Biol Macromol*, vol. 79, pp. 144–150, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.04.061
- [11] P. Udomkun, et al., "Cellulose acetate and adsorbents supported on cellulose fiber extracted from waxy corn husks for improving shelf life of frying oil," *LWT*, vol. 97, pp. 45–52, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2018.06.035
- [12] B. Tajeddin, "Cellulose-Based Polymers for Packaging Applications," in *Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization, and Properties*, Wiley Blackwell, 2014, pp. 477–498. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1002/9781118773949.ch21>
- [13] C. Costa, et al., "Cellulose as a Natural Emulsifier: From Nanocelluloses to Macromolecules," in *Cellulose Science and Derivatives*. London, IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.99139
- [14] A. Sharma, et al., "Commercial application of cellulose nanocomposites – A review," *Biotechnology Reports*, vol. 21, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.btre.2019.e00316
- [15] R. A. Ilyas, et al., "Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (Arenga Pinnata)," *Carbohydr Polym*, vol. 181, no. November, pp. 1038–1051, 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.11.045
- [16] H. Kalász, et al., "Basis and pharmaceutical applications of thin-layer chromatography," *Handbook of Analytical Separations*, vol. 8, pp. 523–585, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-444-64070-3.00010-2
- [17] E. Syafri, et al., "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from Agave gigantea by chemical-mechanical treatment," *Int J Biol Macromol*, vol. 200, no., pp. 25–33, December 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.12.111
- [18] P. Kampeerappun, "Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid Hydrolysis from Corn Husk," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 25, no. 1, pp. 19–26, 2015, doi: 10.14456/jmmm.2015.3
- [19] A. Duque, et al., "Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications," *Renewable Energy*, vol. 114, pp. 1427–1441, 2017. doi: 10.1016/j.renene.2017.06.050.
- [20] V. Dhyani and T. Bhaskar, "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renew Energy*, vol. 129, pp. 695–716, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.04.035
- [21] V. Oriez, et al., "Lignocellulosic Biomass Mild Alkaline Fractionation and Resulting Extract Purification Processes: Conditions, Yields, and Purities," *Clean Technologies*, vol. 2, no. 1. MDPI, pp. 91–115, Mar. 01, 2020, doi: 10.3390/cleantechnol2010007
- [22] L. A. De, et al., "Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn stover," *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, no. 1, pp. 287–294, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.04.045
- [23] H. K. Singh, et al., "Isolation of microcrystalline cellulose from corn stover with emphasis on its constituents: Corn cover and corn cob," in *Materials Today: Proceedings*, vol. 27, 2020, pp. 589–594, doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.065
- [24] K. Harini and C. Chandra Mohan, "Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob and sugarcane bagasse," *Int J Biol Macromol*, vol. 163, pp. 1375–1383, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.IJBIOMAC.2020.07.239
- [25] N. Johar, et al., "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk," *Ind Crops Prod*, vol. 37, no. 1, pp. 93–99, May 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.
- [26] A. Ait Benhamou et al., "Beneficiation of cactus fruit waste seeds for the production of cellulose nanostructures: Extraction and properties," *Int J Biol Macromol*, vol. 203, no. November 2021, pp. 302–311, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.163
- [27] C. Uma Maheswari, et al., "Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – Cocos nucifera L.,"

- Biomass Bioenergy*, vol. 46, pp. 555–563, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.06.039
- [28] F. Kallel, et al., “Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues,” *Ind Crops Prod*, vol. 87, pp. 287–296, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.04.060
- [29] C. A. D. C. Mendes, et al., “Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk,” *Mater Lett*, vol. 148, pp. 26–29, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.047
- [30] M. Smyth, et al., “Extraction and process analysis of high aspect ratio cellulose nanocrystals from corn (*Zea mays*) agricultural residue,” *Ind Crops Prod*, vol. 108, pp. 257–266, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.06.006
- [31] H. A. Silvério, et al., “Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites,” *Ind Crops Prod*, vol. 44, pp. 427–436, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.014>.
- [32] R. N. Hernández-Hernández, et al., “Obtención de celulosa cristalina de hoja de maíz de Metztlán Hidalgo,” *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, vol. 9, no. 2, pp. 7–12, Dec. 2021, doi: 10.29057/icbi.vgiespecial2.7993
- [33] Standard Specific Interest Group for this Test Method TAPPI, “Tappi T22 method,” American National Standards Institute, Washington D. C., USA, 2021.
- [34] Standard Specific Interest Group for this Test Method TAPPI, “Solvent extractives of wood and pulp,” American National Standards Institute, Washington D. C., USA, 2007.
- [35] L. E. Wise, “Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses,” *Paper Trade Journal*, vol. 2, no. 122, pp. 35–43, 1946.
- [36] M. Rizwan, et al., “Cellulose extraction of *Alstonia scholaris*: A comparative study on efficiency of different bleaching reagents for its isolation and characterization,” *Int J Biol Macromol*, vol. 191, pp. 964–972, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.09.155.
- [37] L. Segal, et al., “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer,” *Textile Research Journal*, vol. 29, no. 10, Oct. 1959, doi: 10.1177/00405175590290100
- [38] E. Chaparro, et al., “Extracción de celulosa a partir de cáscara de tuna y corona de piña,” *Revista Ciencia y Tecnología*, vol. 6, no. 11, pp. 25–31, <https://revistas.ujcm.edu.pe/index.php/rctd/article/view/163>
- [39] E. Quispe and P. F. Velásquez, “Obtención de celulosa a partir residuos de tallos de *Chenopodium Quinoa*,” vol. 4, 2022, doi: 10.47796/ing.v4i0.707
- [40] N. Sai Prasanna and J. Mitra, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Cucumis sativus* peels,” *Carbohydr Polym*, vol. 247, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116706.
- [41] D. U. Pascoli, et al., “Lignocellulosic nanomaterials production from wheat straw via peracetic acid pretreatment and their application in plastic composites,” *Carbohydr Polym*, vol. 295, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119857
- [42] J. X. Sun, et al., “Comparative study of hemicelluloses isolated with alkaline peroxide from lignocellulosic materials,” *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 24, no. 3, pp. 239–262, Aug. 2004, doi: 10.1081/WCT-200038170
- [43] B. W. Chieng, et al., “Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 8, 2017, doi: 10.3390/polym9080355
- [44] A. Kumar, et al., “Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste,” *Journal of Materials Physics and Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2014, doi: 10.12691/jmpc-2-1-1
- [45] A. F. Tarchoun, D. Trache, and T. M. Klapötke, “Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization,” *Int J Biol Macromol*, vol. 138, pp. 837–845, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.07.176
- [46] N. Kasiri and M. Fathi, “Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions,” *Int J Biol Macromol*, vol. 106, pp. 1023–1031, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.112
- [47] I. Y. A. Fatah et al., “Exploration of a chemo-mechanical technique for the isolation of nanofibrillated cellulosic fiber from oil palm empty fruit bunch as a reinforcing agent in composites materials,” *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 10, pp. 2611–2624, 2014, doi: 10.3390/polym6102611
- [48] S. Nigam, A. K. Das, and M. K. Patidar, “Valorization of *Parthenium hysterophorus* weed for cellulose extraction and its application for bioplastic preparation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105424
- [49] H. Zhang, S. Fu, and Y. Chen, “Basic understanding of the color distinction of lignin and the proper selection of lignin in color-depended utilizations,” *Int J Biol Macromol*, vol. 147, pp. 607–615, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.105
- [50] A. Khenblouche et al., “Extraction and characterization of cellulose microfibrils from *Retama raetam* stems,” *Polimeros*, vol. 29, no. 1, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1590/0104-1428.05218
- [51] A. I. Akinjokun, et al., “Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes,” *Heliyon*, vol. 7, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.E06680
- [52] M. le Normand, R. Moriana, and M. Ek, “Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from spruce bark in a biorefinery perspective,” *Carbohydr Polym*, vol. 111, pp. 979–987, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.092.
- [53] N. Y. Abu-Thabit, et al., “Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from date seeds (*Phoenix dactylifera* L.),” *Int J Biol Macromol*, vol. 155, pp. 730–739, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.255.
- [54] H. Dai, S. Ou, Y. Huang, and H. Huang, “Utilization of pineapple peel for production of nanocellulose and film application,” *Cellulose*, vol. 25, no. 3, pp. 1743–1756, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10570-018-1671-0