



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GELES DE  
CARBOXIMETILCELULOSA OBTENIDOS DEL PERICARPIO DEL MAÍZ, Y  
SUS POTENCIALES APLICACIONES  
(Modalidad: Pasantía)

JOSÉ ALBERTO RODRÍGUEZ LOBATÓN

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA.

CUMANÁ, 2009

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GELES DE  
CARBOXIMETILCELULOSA OBTENIDOS DEL PERICARPIO DEL MAÍZ, Y  
SUS POTENCIALES APLICACIONES

APROBADO POR:

---

Dr. Oscar Crescente  
Asesor (U.D.O.)

---

Simón Barreto MSc.  
Asesor (A.P.C. Cumaná)

---

Jurado Principal

---

Jurado Principal

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	v
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	12
Determinación de la pérdida de humedad .....	12
Determinación del contenido de ceniza .....	12
Determinación de la cantidad de pericarpio soluble en la mezcla de alcohol benceno .....	13
Determinación de la cantidad de pericarpio soluble en agua caliente .....	14
Determinación de ligninas .....	14
Determinación del contenido de celulosa .....	15
Determinación del contenido de $\alpha$ -celulosa .....	16
Determinación del contenido de $\gamma$ -celulosa y $\beta$ -celulosa .....	17
Determinación de alcalicelulosa .....	18
Blanqueo de la alcalicelulosa .....	19
Síntesis de carboximetilcelulosa .....	19
Entrecruzamiento de carboximetilcelulosa con otros biopolímeros .....	20
Caracterización de la celulosa y carboximetilcelulosa mediante espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT) .....	20

Determinación del grado de sustitución (DS) de muestras de carboximetilcelulosa por Resonancia Magnética Nuclear de protones ( <sup>1</sup> H RMN).....	21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
CONCLUSIONES .....	1
BIBLIOGRAFÍA.....	39
HOJA DE METADATOS .....	44
<b>Autor(es)</b> .....	45
<b>Palabras o frases claves:</b> .....	45
<b>Líneas y sublíneas de investigación:</b> .....	46
<b>Resumen (abstract):</b> .....	46
<b>Contribuidores:</b> .....	47
<b>Fecha de discusión y aprobación:</b> .....	47
<b>Lenguaje: Esp</b> .....	47
<b>Archivo(s):</b> .....	48
<b>Alcance:</b> .....	48
<b>Espacial:</b> (Opcional) .....	48
<b>Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado en Química</b> .....	48
<b>Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciatura</b> .....	48
<b>Área de Estudio: Química</b> .....	48
<b>Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:</b> .....	48

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso –  
5/5

**Derechos:**

**Yo, José A. Rodríguez L., portador de la C.I.: 14.284.443, autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre la utilización de mi Trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

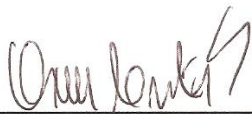
---



**AUTOR 1**

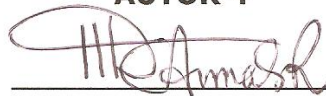
**AUTOR 2**

**AUTOR 3**

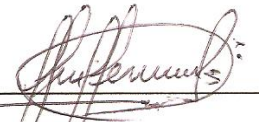


**TUTOR**

**AUTOR 4**



**JURADO 1**



**JURADO 2**

**POR LA SUBCOMISION DE TESIS:**





## DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a:

Dios todo poderoso, gran arquitecto del universo; y a la Virgen del Valle, por haberme iluminado el camino y permitirme cumplir mi meta mas anhelada.

Mi madre, Vicenta Lobatón, ejemplo de dedicación, humildad y honestidad.

Mis hermanos, Zoraida, Delvalle, Rómulo, Nancy, Aura y José Antonio por estar presente en cada momento de mi vida.

Mi novia Adelser, ejemplo de paciencia, ternura y entrega.

Mis primos, Mayuris Fuentes y Héctor Lobatón por su apoyo incondicional.

Mi amigo y padre, Domingo Segura por inculcar en mí la perseverancia, la constancia, la humildad, el respeto y darme su apoyo siempre.

A todos ustedes dedico este trabajo de grado

## **AGRADECIMIENTO**

Con mis más sinceras palabras les agradezco a todas aquellas personas que de alguna u otra forma hicieron posible la culminación de este trabajo, en especial, al Dr. Oscar Crescente por asesorar esta investigación. Al M.Sc. Simón Barreto por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo.

Así mismo agradezco encarecidamente a la empresa A.P.C., planta Cumaná por brindarme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de grado en sus instalaciones.

Al personal técnico del Departamento de Control de Calidad de la empresa.

A todos los profesores del Departamento de Química de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

A mis amigos y compañeros de estudios José Bucarito, José Mata, Daniel Contreras, Alexander García, Alina Velásquez, Enfred Rodríguez, Lubnoris Rodríguez, Jhonny Ramos, José Sucre, Dilia Reyes, Arneida Tarache, Luís Días, José Salazar, Jesús Vallera, Edgar García, Carleth Laguado, José Yáñez y Simón Subero con quienes compartí los mejores momentos de mi carrera, los que me brindaron una hermosa amistad, gracias por compartir tantos momentos conmigo.

A mis amigas Dailyn Guzmán, Neudys González, Rosberys Lorenzo, Adriana González, Leidis Mujica y Mary Bellorín. Sus granitos de arena me sirvieron de mucho, gracias.

Gracias a mis padres y hermanos por creer en mi y ayudarme a alcanzar esta meta que, también, es de ellos.



## LISTA DE TABLAS

1. Fuentes naturales de celulosa.....	5
2. Resultados del análisis químico de pericarpio del maíz en % m/m. ....	23
3. Rendimiento de alcalicelulosa y alfacelulosa. ....	24
4. Efecto del agente blanqueador sobre el rendimiento del contenido de alcalicelulosa, $\alpha$ -celulosa y ceniza. ....	25
5. Rendimiento de la carboximetilcelulosa obtenida y el contenido de cenizas. ....	26
6. Asignación de bandas, más importantes, para los espectros infrarrojos de la celulosa y carboximetilcelulosa obtenidas a partir del pericarpio de maíz y celulosa y carbiximetilcelulosa comercial.....	32
7. Grado de sustitución de muestras de CMC, porcentaje de pureza.....	33
8. Distribución de los sustituyentes C2, C3 y C6 en una unidad de anhidro glucosa.	35

## LISTA DE FIGURAS

1. Estructura química de la celulosa ( $\beta$ 1-4 D-glucopiranososa).....	3
2. Ecuación de la fotosíntesis.....	3
3. Esquema de un haz de celulosa.....	3
4. Estructura química de la (a) p-hidroxicinámico, (b) coniferil y (c) sinapil .....	6
5. Configuración estereoquímica de una sección de la CMC. ....	7
6. Ejemplos de estructuras de geles de biopolímeros.....	10
7. Espectro infrarrojo de la celulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
8. Comparación de los Espectros infrarrojos de la celulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz y comercial. ....	29
9. Espectro infrarrojo de la carboximetilcelulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz. ....	30
10. Comparación de los espectros infrarrojos de la carboximetilcelulosa (CMC) obtenida a partir del pericarpio del maíz y la comercial. .... <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
11. Configuración estereo-química de una sección de celulosa. Las tres diferentes posiciones de la sustitución de grupos OH por CH <sub>2</sub> COOH se indican con las flechas. ....	34
12. Espectro RMN- <sup>1</sup> H de una muestra de CMC obtenida a partir del pericarpio del maíz. .... <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	

## RESUMEN

Con el fin de obtener carboximetilcelulosa (CMC) se utilizó el pericarpio de maíz, (subproducto en la obtención de harina precocida), proporcionada por la empresa Alimentos Polar Comercial (A.P.C); división de alimentos de Empresas Polar. Éste fue sometido a molienda y tamizado para separar el germen del pericarpio, con la ayuda de un desgerminador de viento. Posteriormente se secó a  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ , y se envasó en un frasco de polietileno para preservarlo de la humedad. La muestra de pericarpio fue caracterizada químicamente para conocer su contenido de: humedad, cenizas, celulosa, lignina, la cantidad soluble en agua caliente y en una mezcla de alcohol-benceno. Para el proceso de deslignificación, se utilizó una solución de hidróxido de sodio al 6% m/m, temperatura y tiempo de digestión constante, obteniéndose 44,62% de alcalicelulosa y 82,36% de alfa-celulosa. El porcentaje de carboximetilcelulosa fue de 37,92%, en base al pericarpio, valor similar al reportado por el laboratorio de Polímeros de la Universidad de Costa Rica POLIUNA, el cual muestra que es posible obtener márgenes de utilización importantes, del 94% en el caso de la alcalicelulosa blanqueada y de un 40% de carboximetilcelulosa en base al pericarpio, en cuanto a los espectros infrarrojos de los productos obtenidos (celulosa y carboximetilcelulosa) se pudo observar que son similares a las muestras comerciales de la misma sustancia. El gel de carboximetilcelulosa preparado cumple con las características físicas de los geles; estado intermedio entre líquido y sólido, que consiste en una red de polímero tridimensional con fluidos atrapados en su interior, entre otras. El grado de sustitución (DS) de las muestras de CMC se determinó mediante RMN de protones, presentando DS cercano a 1; mientras que la pureza de la misma era mayor que 91,50%, aproximándose al valor requerido para CMC de grado comercial (98%).

Palabras o frases claves: Carboximetilcelulosa, Gel, Pericarpio

## INTRODUCCIÓN

La fibra vegetal está constituida por una mezcla de moléculas tan compleja y resistente que los seres humanos no son capaces de digerirlo y llevarlo al intestino grueso sin asimilarla (Stone y Scallahan, 1967).

El componente principal de la fibra vegetal que ingerimos con la dieta es la celulosa; otros componentes comunes de la fibra dietética son la hemicelulosa, la lignina y otras sustancias (Schwartz y Levine, 1980) las fibras vegetales se encuentran en las verduras, frutas, frutos secos, cereales integrales y legumbres enteras (Brow, y Saxena, 1996); las mismas están formadas por un 25-30% de celulosa, 15-25% de hemicelulosa, 5-10% de lignina y un 35% de otras sustancias, en base al peso seco (Hernández, 1998).

El pericarpio es el tejido que rodea al endospermo, el cual es el material de reserva utilizado durante la germinación del cereal (Landry y Moreaux, 1981) está formado por varias capas celulares, caracterizada por una proporción elevada de glúcidos indigeribles (celulosa, hemicelulosa y ligninas), que influyen en la desamiliación de nutrientes tales como proteínas y minerales (Adrián y Frange, 1990). Todo el pericarpio representa un 5 a 6 % de la masa seca del grano. La celulosa y la hemicelulosa son los componentes más abundantes de la fibra encontrada en el pericarpio del grano. Las ligninas son otro grupo de componentes convencionales de la fibra. El contenido típico de celulosa, lignina y proteínas es de 15, 13 y 15% respectivamente (Carson, 1994).

Un estudio detallado de la composición de residuos de maíz conducido por Saulnier *et al.*, 1995, determinó que los residuos de pericarpio, luego de remover el almidón y las proteínas, contenían 22,5% de celulosa.

La celulosa es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos. Base estructural de las células vegetales, siendo la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico.

Actualmente es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos y otros) (Browning, 1967; Sjöström, 1981).

La celulosa de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$  es un homopolímero lineal constituido por unidades de  $\beta$ -glucosa unidas entre sí por enlaces 1-4. Esta molécula se puede hidrolizar (celulosa) con dificultad en medios catalizados por ácido. Entre las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa se encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad (Fan *et al.*, 1982; Blanch *et al.*, 1983).

La cadena de celulosa es alargada y la unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación (Figura 1) (Thonart *et al.*, 1983).

La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH que se encuentran en los dos extremos de la cadena muestran un comportamiento diferente; mientras que el grupo OH del  $C_1$ , que se encuentra a uno de los extremos, se puede comportar como un grupo aldehído y, por tanto, con propiedades reductoras, el grupo OH del grupo  $C_4$ , que está situado al extremo opuesto de la cadena, es un grupo hidroxil alcohol y en consecuencia no reductor (Fengel, y Wegener, 1984).

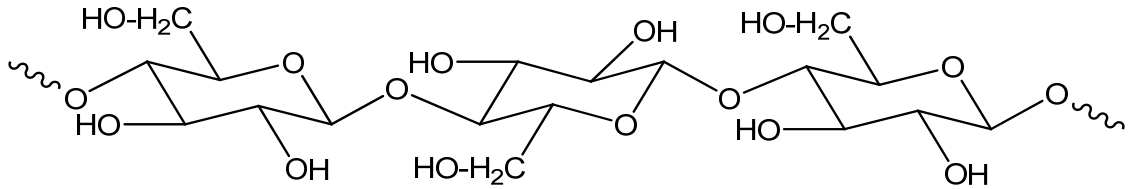


Figura 1. Estructura química de la celulosa ( $\beta$  1-4 D-glucopiranososa).

La celulosa representa una de las principales reservas de carbohidratos, está disponible en grandes cantidades y tiene la peculiar ventaja de renovarse continuamente mediante la captura de la luz solar y la reducción de  $\text{CO}_2$  durante la fotosíntesis (Figura 2), llega a representar por lo menos una tercera parte de toda la materia vegetal, lo que lo convierte en el más abundante de todos compuestos orgánicos naturales y también uno de los más enigmáticos (Wu, 1996)

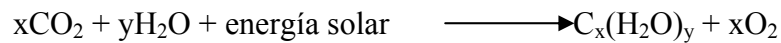


Figura 2. Ecuación de la fotosíntesis

El análisis de difracción de rayos X indica que la celulosa presenta una estructura cristalina altamente ordenada, constituyendo fibras elementales o microfibras de 50 a 100 nanómetros de longitud. Algunas zonas de la fibra elemental contienen porciones de celulosa amorfa que es fácilmente hidrolizable.

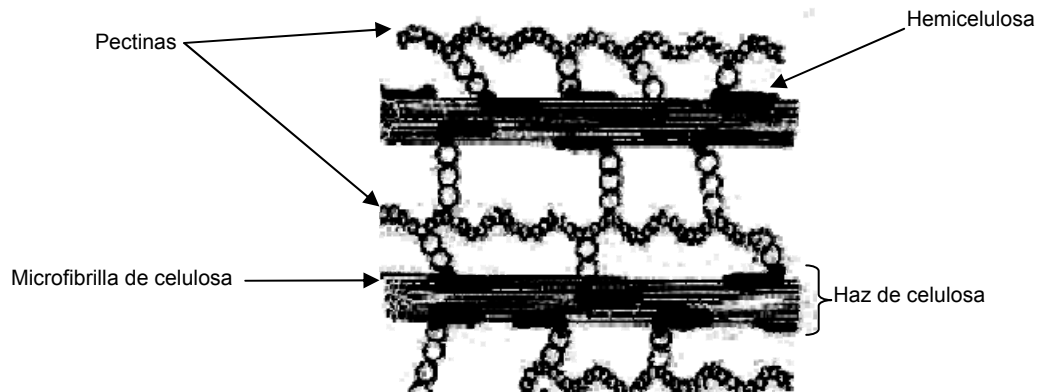


Figura 3. Esquema de un haz de celulosa.

Las moléculas de celulosa están además organizadas en haces de cadenas paralelas que forman fibrillas. Aunque la celulosa posee elevada afinidad por el agua, es completamente insoluble en ella (Segal *et al.*, 1959; Sarko, 1978). Las paredes celulares de las plantas, las fibrillas de celulosa muy densamente empaquetadas y dispuestas en haces paralelos, rodean a la célula, frecuentemente formando capas cruzadas. Estas fibrillas se hallan aglutinadas por una matriz de otros tres polímeros: hemicelulosa, pectina y extensina (Figura 3). Por su parte, la madera contiene otra sustancia polímera: la lignina (Lehningher) (González, 2002).

Tradicionalmente, los derivados de celulosa se preparan a partir de pastas que proceden de procesos papeleros.

Estos procesos dan como resultado pastas que deben cumplir con características específicas como larga longitud de cadena para mejorar las propiedades mecánicas del papel y la preservación de hemicelulosas que ayudan a mejorar su rendimiento (Wilkins, 2000).

La celulosa no puede ser obtenida completamente pura, pues siempre contienen trazas de impurezas tales como las ligninas y las hemicelulosas, particularmente la celulosa proveniente de la madera.

En la naturaleza no existe una fuente totalmente pura de este polímero, el algodón es la forma más pura de esta sustancia, constituido por un 94-97% de celulosa y un 3-6% de otros materiales. Por lo general estos compuestos están representados por polímeros tales como ligninas, pectinas, hemicelulosas y almidón, además de ceras grasas, sacáridos y otros, siendo los más abundantes las ligninas y las hemicelulosas (Tabla 1) (Kirt y Othmer, 1966).

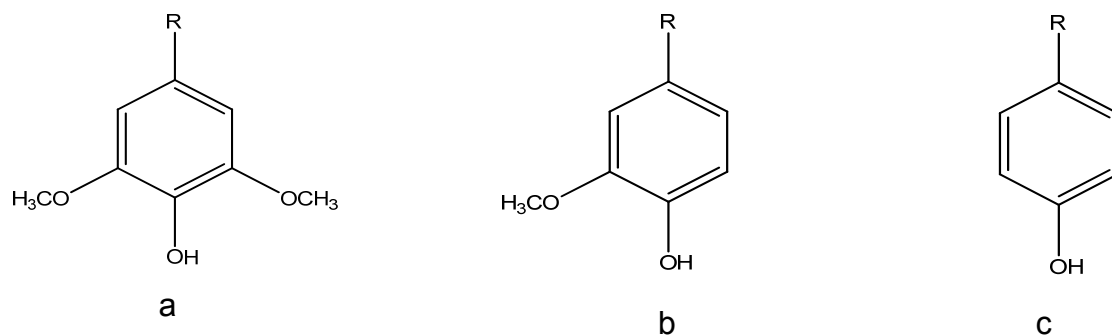
Tabla 1. Fuentes naturales de celulosa.

Fuentes Naturales	Celulosa (% en masa)	Hemicelulosa (% en masa)	lignina (% en masa)
Madera dura	40,55	25,40	18,25
Madera blanca	45,50	25,35	25,35
Trigo, arroz, caña de azúcar, bambú, etc.	25,40	25,50	10,30
Parénquimas celulares no lignificadas	15,20	80,85	0,00
Vellos de las semilla de algodón	80,95	5,20	0,00

La celulosa existe en tres formas:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La  $\alpha$ -celulosa tiene un grado máximo de polimerización y es el principal constituyente de la pulpa de papel. Las formas  $\beta$  y  $\gamma$  tienen un grado de polimerización más bajo y son conocidas como las hemicelulosas (Winnik, 1996). Las hemicelulosas son polímeros ramificados formados por la unión de distintos monosacáridos como pentosas o hexosas. Están en los mismos alimentos que la celulosa y esta aumenta el bolo fecal y la excreción de ácidos biliares (Doner y Hicks, 1997). La lignina es un complejo que proviene de la polimerización oxidativa de los alcoholes cinámicos (Wilke *et al.*, 1980). Está constituida por ácidos y alcoholes. La estructura química de la lignina puede variar significativamente con la ubicación de las paredes celulares de acuerdo al grado de sustitución del anillo aromático; existen tres unidades tipos: p-hidroxicinámico, coniferil y sinapil (Figura 4) (Pérez, 1983; Meyer *et al.*, 1986).

La lignina tiene una función antioxidante y aumenta las excreción de los ácidos biliares, zinc, calcio, hierro y magnesio al ser ingerida en los alimentos (Francis, 1961).





R:  $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$

Figura 4. Estructura química de la (a) p-hidroxicinámico, (b) coniferil y (c) sinapil

La utilidad de la celulosa y de sus derivados depende de su naturaleza polimérica, característica que les proporciona resistencia, fuerza y flexibilidad (Kulicket *et al.*, 1996). Estos productos se obtienen químicamente mediante un proceso que se lleva a cabo en dos etapas: en la primera, la celulosa obtenida de un subproducto se trata con soda cáustica; y en la segunda, esta celulosa alcalinizada se hace reaccionar con distintos compuestos orgánicos según el derivado que se desee obtener.

La celulosa no es soluble en agua pero sí dispersable. Los derivados son más o menos solubles, según el tipo que se trate; con excepción de la carboximetilcelulosa, que es soluble (Ocaña *et al.*, 1998).

La carboximetilcelulosa (CMC) es un sólido blanco, inodoro, insípido y sin toxicidad y es elaborada a partir de la celulosa. Es preparada comercialmente de la madera y posteriormente modificada químicamente (Figura 5). Tiene usos muy diversos, principalmente como agente espesante, pero también como producto de relleno, fibra dietética, agente antigrumoso y emulsificante. Es similar a la celulosa, pero a diferencia de ella, es muy soluble en agua.

La CMC es muy soluble, y puede ser fermentada en el intestino grueso. Altas concentraciones de carboximetilcelulosa pueden causar problemas intestinales, tales como hinchazón, estreñimiento y diarrea. También reduce ligeramente el nivel de colesterol en la sangre (Lindberg *et al.*, 1986; Raisman, 2000).

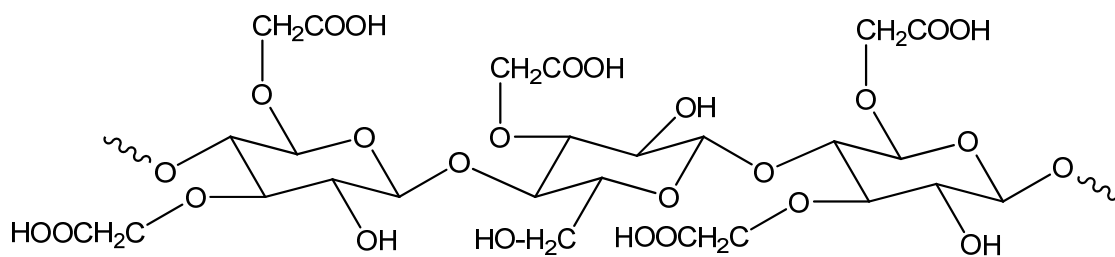


Figura 5. Configuración estereoquímica de una sección de la CMC.

Las características de la CMC son influenciadas principalmente por el grado de polimerización, el grado de sustitución y la uniformidad de los sustituyentes carboximetilo a lo largo de la cadena de celulosa. La carboximetilcelulosa sódica es completamente soluble en agua fría y caliente, e insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Es compatible con los tensoactivos aniónicos y catiónicos.

En las formulaciones de productos se recomienda disolver la carboximetilcelulosa en agua antes de añadir los restantes ingredientes. Cuando este polímero se encuentra entrecruzado, es insoluble en agua, pero puede hincharse (Hernández, 2001)

Este polímero fue sintetizado por Lambert Jansen, en 1918, e industrializado en 1940; desde entonces es ampliamente utilizado como insumo en las industrias farmacéuticas de cosméticos, limpieza, alimentos, detergentes, jabones, para la fabricación de cremas, pastillas, jarabes, cerámicas y otros, donde actúan como

espesante, emulsificante y ligante, ya que es totalmente inocuo y no reacciona fácilmente en condiciones normales (Vogt *et al.*, 1996).

Los geles de carboximetilcelulosa (CMC) son recomendados para uso comercial, debido a su bajo costo. Un gel es un estado de la materia intermedio entre un sólido y un líquido, es más fácil de reconocer que de describir. Es difícil dar una definición precisa, ya que el término gel es utilizado para describir sistemas muy diferentes.

En general, la estructura de un gel se puede verificar bajo las siguientes características: los geles son sistemas supramoleculares compuestos de un mínimo de dos constituyentes de los cuales uno, principalmente el líquido, domina cuantitativamente. La fase dispersa constituye una red continua en el interior de unas mallas en las cuales está retenido el disolvente (Hirrien, 1996).

Los geles presentan propiedades mecánicas muy similares a los de los sólidos elásticos, proponen que un gel tiene que cumplir las siguientes 3 características esenciales que lo identifican como tal:

- 1) Un gel consiste en uno o más componentes uno de los cuales es un líquido, presente en una cantidad muy sustancial.
- 2) Es un material suave, sólido o parecido a un sólido (*solid-like*).
- 3) Su módulo de almacenamiento  $G'(\omega)$  exhibe un *plateau* newtoniano y su valor es mucho mayor que el del módulo de pérdida  $G''(\omega)$ . Se pueden distinguir dos grandes grupos de geles: Los geles físicos que presentan uniones intermoleculares de tipo físico de energía muy débil y no permanente (enlaces electrostáticos, enlaces hidrógeno, fuerzas de Van der Waals).

Los geles químicos cuyas uniones o enlaces intermoleculares son puntuales y constituyen enlaces covalentes (por ejemplo, caucho vulcanizado, polímeros sintéticos).

La estructura de una red de un gel proviene generalmente de la evolución y de la modificación de parámetros termodinámicos o cinéticos que tienen lugar en el medio (temperatura, tiempo, calidad del solvente, pH, fuerza iónica, etc.) (Almdal *et al.*, 1993).

La reversibilidad de los geles físicos es debida a la naturaleza de sus interacciones. Una nueva modificación de los parámetros del sistema hacia sus valores iniciales conduce a la fusión de un gel. Sin embargo, la reversibilidad frecuentemente está acompañada de fenómenos de histéresis debido a que las interacciones puestas en juego de un gel son energéticamente débiles, para mantener la estructura tridimensional se necesitan interacciones múltiples disponibles, ya sea, a lo largo de las moléculas que interaccionan o al nivel de microdominios bi o tridimensionales.

Estas estructuras ordenadas constituyen las zonas de unión de un gel. Se trata de un fenómeno de cooperación que debe ocurrir con cierta regularidad para que se permitan que las cadenas del polímero se aproximen.

Si el polímero presenta una estructura uniforme, las zonas de unión están favorecidas y los geles obtenidos son rígidos (Clark y Ross, 1987).

Entre los geles físicos existen numerosos ejemplos que están formados por moléculas naturales (polisacáridos o proteínas). Estos biopolímeros disueltos en agua en suficiente cantidad gelifican en condiciones termodinámicas variables.

La siguiente figura muestra las formas obtenidas en los diferentes casos (figura 6), la temperatura puede ser uno de los parámetros termodinámicos clave, por ejemplo, los carragenanos o la gelatina presentan una transformación solución-gel reversible con la temperatura (Rinaudo *et al.*, 2000).

Para la gelatina, el estado de solución se observa a altas temperaturas (superior a 36°C), donde las cadenas tienen una conformación en pelota y el estado gel aparece enfriando las soluciones al mismo tiempo que la cadena se transforma en pelota-hélice. De manera opuesta, las interacciones de naturaleza hidrófoba pueden igualmente favorecer la formación de geles, en particular para los geles que se forman a elevada temperatura. Este es el caso del colágeno y algunos derivados de la celulosa, donde el más parecido es la metilcelulosa (Rochas, 1982).

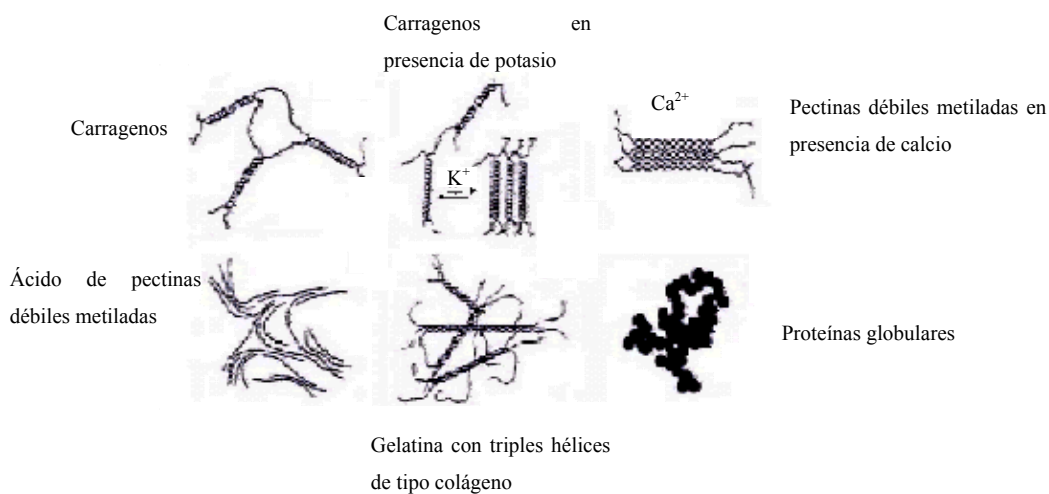


Figura 6. Ejemplos de estructuras de geles de biopolímeros

Actualmente, la carboximetilcelulosa está siendo objeto de investigaciones de enorme interés para aplicaciones médicas y farmacéuticas. La razón principal se encuentra relacionada con las propiedades de este material, ya que es conocido por su biocompatibilidad, biodegradabilidad y atoxicidad.

La CMC se emplea como agente emulsificante en la industria farmacéutica, en la producción de cosméticos y en la industria alimentaria. En la biomedicina se usa para prevenir adherencias posoperatorias y cicatrices epidurales (28).

Debido a las propiedades funcionales y fisicoquímicas de este biopolímero, se ha podido identificar una gran cantidad de aplicaciones que abarca campos tan variados como el de la alimentación, la medicina, la agricultura, la cosmética, la farmacia y el control ambiental, entre otros. Estas aplicaciones se incrementan, cuando la carboximetilcelulosa es utilizada como monómero para preparar geles, es por ello que este trabajo, en particular, está basado en la síntesis y caracterización de geles de carboximetilcelulosa, con el fin de mejorar las propiedades físicas y químicas de ésta.

## METODOLOGÍA

### Determinación de la pérdida de humedad

Se llevó a cabo siguiendo la metodología recomendada en la norma COVENIN 1165-90, la cual consiste en pesar aproximadamente 2 g de muestra en crisol de porcelana previamente tarado. Ésta se colocó en una estufa eléctrica a  $(105\pm 5)^\circ\text{C}$ , hasta conseguir masa constante.

Finalmente, se determinó el contenido de humedad por diferencia en masa, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{humedad} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

$m_0$ : masa inicial del material.

### Determinación del contenido de ceniza

El contenido de ceniza se determinó siguiendo la metodología recomendada en la norma COVENIN número 1456-79, la cual consiste en colocar 2 g de pericarpio de maíz seco en un crisol de porcelana, para posteriormente incinerarse en la llama de un mechero o en la entrada de una mufla hasta que se carbonice; luego, el crisol de porcelana se colocó en el interior de la mufla a una temperatura de  $(575\pm 15)^\circ\text{C}$ , por espacio de 3 horas hasta que la incineración se evidenciara por la ausencia de partículas negras.

Posteriormente, se calculó el rendimiento de ceniza por pérdida de masa, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{cenizas} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

m<sub>0</sub>: masa inicial del material.

### **Determinación de la cantidad de pericarpio soluble en la mezcla de alcohol benceno**

Se realizó siguiendo la metodología recomendada por *Lawrence Berkeley Laboratory, University of California*.

Se pesó una pequeña porción de pericarpio en un crisol de extracción, luego se colocó en un extractor Soxhlet. Se extrajo con una mezcla de benceno alcohol (2:1) durante seis (6) horas, se filtró en un crisol filtrante, se lavó con alcohol y se secó en una estufa eléctrica a (105±5)°C hasta alcanzar una masa constante.

Finalmente, se calculó la cantidad de pericarpio soluble en la mezcla, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{extraible} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

m<sub>0</sub>: masa inicial del material.



### **Determinación de la cantidad de pericarpio soluble en agua caliente**

Se tomó una porción del material extraído con la mezcla alcohol-benceno, se extrajo con agua caliente en un extractor Soxhlet durante ocho (8) horas, posteriormente se secó en una estufa eléctrica a  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ , hasta alcanzar masa constante.

Finalmente, se calculó la cantidad de pericarpio soluble en agua caliente, mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{extraible} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

$m_0$ : masa inicial del material.

### **Determinación de ligninas**

Se colocó 0,5 g del material extraído (seco) en agua caliente, en un vial con 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (72% m/m) se mezcló y dejó en reposo por tres (3) minutos, luego se agitó nuevamente.

El vial se colocó en baño de María a  $30^{\circ}\text{C}$ , durante una hora con agitación cada quince (15) minutos. El material se transfirió a un erlenmeyer de 250 ml, usando 140 ml de agua. El erlenmeyer se colocó en un autoclave por una hora, la solución caliente se filtró en crisol filtrante, previamente tarado, y se lavó con agua caliente. El residuo seco se colocó en una estufa eléctrica a  $(105\pm 5)^{\circ}\text{C}$ , hasta alcanzar masa constante. Finalmente, el residuo fue calcinado por 6 horas en una mufla a una temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$ . La variación de masa después de la calcinación fue tarada

como el contenido de lignina en el extractor. El porcentaje de lignina fue calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{lignina} = \frac{m \times F}{m_0} \times 100$$

$$F = \frac{100 - \% \text{extracción}(\text{alcohol} / \text{benceno})}{100},$$

donde:

m: masa final del material.

m<sub>0</sub>: masa inicial del material.

F: factor de extracción

### **Determinación del contenido de celulosa**

Se determinó según la metodología recomendada por la A.O.A.C., la cual consistió en colocar 35 g de pericarpio en un erlenmeyer con 525 ml de solución alcalina de ácido oleico e hidróxido de sodio (0,5 ml de ácido oleico en 525 ml de solución alcalina al 1%). Se agitó de tal manera que la solución impregnara toda la muestra y se colocó en un autoclave durante 3 horas. Luego, se removió la muestra del autoclave, se lavó con abundante y se secó en una estufa eléctrica a (105±5)°C, hasta masa constante.

Posteriormente, se determinó el contenido de celulosa mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{celulosa} = \frac{m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

m<sub>0</sub>: masa inicial del material.

### Determinación del contenido de $\alpha$ -celulosa

Se determinó siguiendo la metodología recomendada en la norma COVENIN número 2519-85; se mezcló 1,5 g de muestra y 75 ml de de hidróxido de sodio acuoso al 17,5% m/m, en un vaso de precipitado de 1000 ml, el cual se colocó en un baño de María a  $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ .

La mezcla se agitó, se le añadió 25 ml de hidróxido de sodio acuoso al 17,5% m/m, la suspensión se agitó. Se esperó un periodo 30 minutos, contando desde el momento de la primera adición de hidróxido de sodio, para añadir a la suspensión 100 ml de agua destilada y luego agitar vigorosamente.

El material se dejó en baño de María por un tiempo total de extracción de una hora; al finalizar este tiempo se agitó nuevamente y se filtró descartando los primeros 10 a 20 ml, luego recogiendo, aproximadamente, 100 ml del filtrado. Se colocaron 10 ml del filtrado recolectado y 10 ml de dicromato de potasio 0,5 mol/l en un erlenmeyer de 250 ml, se añadieron cuidadosamente 30 ml de ácido sulfúrico concentrado mientras se agita el erlenmeyer. Se dejó en reposo durante 15 minutos y se le añadió agua destilada a temperatura ambiente. Se adicionaron tres (3) gotas de ferroína y se tituló con una solución de sulfato de hierro (II) amoniacal 0,1 mol/l hasta llegar a un color púrpura. Se realizó una titulación en blanco y se sustituyó el filtrado recolectado con 5,0 ml de una solución de NaOH al 17,5% m/m y 5,0 ml de agua destilada.

El rendimiento de  $\alpha$ -celulosa se expresa como porcentaje en masa en la pulpa y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \alpha - \text{celulosa} = \frac{100 - [6,85(V_2 - V_1)C \times 20]}{A \times m},$$

donde:

$V_1$ : volumen gastado en la titulación del filtrado

$V_2$ : volumen gastado en la titulación del blanco

C: concentración exacta de la solución de sulfato ferroso amónico

A: volumen del filtrado utilizado en la oxidación

m: masa de la muestra seca

### **Determinación del contenido de $\gamma$ -celulosa y $\beta$ -celulosa**

Se mezclaron 10 ml del filtrado recolectado en la determinación del contenido de  $\alpha$ -celulosa y 50 ml de ácido sulfúrico 3 mol/l en un erlenmeyer de 250 ml. Luego se colocó en baño de María a una temperatura entre 70 y 90°C, aproximadamente, hasta que coagulara la  $\beta$ -celulosa. Se dejó en reposo por espacio de una noche; se filtró para obtener una solución clara.

Se colocaron 10 ml del filtrado recolectado y 10 ml de dicromato de potasio 0,5 mol/l en un erlenmeyer de 300 ml, se añadieron, cuidadosamente, 90ml de ácido sulfúrico concentrado mientras se agitaba el erlenmeyer. Se dejó en reposo durante 15 minutos y se le añadió agua destilada a temperatura ambiente. Se adicionaron tres (3) gotas de ferroína y se tituló con una solución de sulfato de hierro (II) amoniacal 0,1 mol/l hasta llegar a un color púrpura. Se realizó una titulación en blanco y se sustituyó el filtrado recolectado con 5,0 ml de una solución de NaOH al 17,5% m/m, 12,5 ml de agua destilada y 25 ml de  $H_2SO_4$  a 3 mol/l.

El rendimiento de  $\beta$ -celulosa se expresa como porcentaje en masa en la pulpa y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \beta - \text{celulosa} = 100 - (\% \alpha - \text{celulosa} - \% \gamma - \text{celulosa})$$

El rendimiento de  $\gamma$ -celulosa se expresa como porcentaje en masa en la pulpa y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \gamma - \text{celulosa} = \frac{100 - [6,85(V_2 - V_1)C \times 20]}{25 \times m},$$

donde:

$V_1$ : volumen gastado en la titulación del filtrado

$V_2$ : volumen gastado en la titulación del blanco

C: concentración exacta de la solución de sulfato ferroso amónico

m: masa de la muestra seca

### **Determinación de alcalicelulosa**

Se mezclaron 3 g de pericarpio de maíz y 50 ml de una solución de hidróxido de sodio al 6% m/m en un erlenmeyer de 250 ml, el cual se colocó en baño de María a una temperatura de  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ , agitándose por espacio de 120 minutos. La mezcla se filtró con un embudo Büchner, el sólido se lavó con abundante agua destilada, luego se añadieron 10 ml de una solución de ácido acético al 3% para eliminar los residuos de hidróxido de sodio y se siguió lavando con agua. Las muestras fueron secadas en una estufa a una temperatura de  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ , pesadas y molidas para luego determinar su contenido de  $\alpha$  y  $\beta$ -celulosa y cenizas mediante el proceso descrito anteriormente.

El contenido de alcalicelulosa se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{alcali} = \frac{m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

$m_0$ : masa inicial del material.

### **Blanqueo de la alcalicelulosa**

Se colocaron 2 g de alcalicelulosa en un erlenmeyer y se le añadieron 50 ml de una solución de hipoclorito de sodio al 5%, con una agitación constante durante una hora; transcurrido este tiempo se filtró en un embudo Büchner y se lavó con abundante agua destilada hasta eliminar todo el ion cloruro, lo cual se comprobó con una solución de nitrato de plata. Una vez lavado el precipitado se secó en una estufa a una temperatura de  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  y se pesaron para luego determinarle el contenido de  $\alpha$  y  $\beta$ -celulosa y cenizas mediante el proceso descrito anteriormente.

El contenido de alcalicelulosa se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{alcalib} = \frac{m}{m_0} \times 100,$$

donde:

m: masa final del material.

$m_0$ : masa inicial del material.

### **Síntesis de carboximetilcelulosa**

Se colocaron 10g de alcalicelulosa en un erlenmeyer de 250 ml con 35 ml de tolueno y etanol en una proporción 1:1, la mezcla se agitó continuamente durante 5 minutos a una temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ , luego se añadieron 10 ml de una solución de ácido cloroacético al 10% a  $60^\circ\text{C}$  durante 60 minutos.

La mezcla se neutralizó con ácido acético a un pH de 7 a 8. La carboximetilcelulosa se filtró con un embudo Büchner y se lavó con metanol al 80% hasta eliminar todo el cloruro y, por último, se colocó en una estufa eléctrica a  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Para calcular el porcentaje de carboximetilcelulosa se empleó la siguiente fórmula:

$$\%CMC = \frac{m_{CMC}}{m_{Alcalib}} \times 100,$$

donde:

$m_{CMC}$ : masa final del material.

$M_{Alcalib}$ : masa inicial del material.

### **Entrecruzamiento de carboximetilcelulosa con otros biopolímeros**

Se mezclaron en un mortero la carboximetilcelulosa con la glicerina hasta formar una pasta homogénea. Se calentó el agua a 70-80°C. Se añadió la pasta anterior y agitó hasta enfriamiento.

Por último, se añadió un conservante y se dejó en reposar hasta homogeneidad.

### **Caracterización de la celulosa y carboximetilcelulosa mediante espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (IR-FT)**

Se pulverizó 0,01 g de carboximetilcelulosa a analizar y se mezcló con 0,500 g de KBr; luego la mezcla homogénea se colocó en una estufa por espacio de dos semanas para garantizar que la muestra se encuentre libre de humedad, al cabo de ese tiempo se obtuvieron por compresión las pastillas que se colocaron en el espectrómetro infrarrojo 16PC IR- FT.

### **Determinación del grado de sustitución (DS) de muestras de carboximetilcelulosa por Resonancia Magnética Nuclear de protones ( $^1\text{HRMN}$ )**

Se pesó una muestra de 50 mg de CMC seca y se añadió 0,85 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  en un recipiente hermético de vidrio. Una vez que la muestra de CMC se hincha, se agrega una disolución de 0,85 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (1:1 V/V), se agita el recipiente y se calienta a  $90^\circ\text{C}$  de 2 a 4 horas hasta que se forme una mezcla amarilla. Aproximadamente, 2 ml de la mezcla amarilla se colocó en un tubo de vidrio SCHOTT P con tapón de plástico de 0,5 cm de diámetro especial para RMN.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$  y secuencia de pulso de 15 segundos.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del análisis químico del pericarpio del maíz. En ella se expresan el porcentaje de humedad, cenizas, celulosa, lignina, cantidad soluble en agua caliente y cantidad soluble en una mezcla alcohol-benceno (1:2 v/v).

La humedad presente en el material, pericarpio, fue de 9,33% en promedio, lo que trae como consecuencia que la fracción de materia seca fuese de un 90,67%; este resultado refleja que el contenido de nutrientes en el material procesado sea elevado. El porcentaje de ceniza 1,24%, da una visión completa del contenido de minerales en el material; en general, las cenizas suponen menos del 5% de la materia seca.

El pericarpio analizado presenta un alto contenido de fibra con un 31,90% m/m de celulosa, en contraste con el contenido de celulosa reportado por Saulnier *et al.*, en 1995, quienes determinaron que los residuos de pericarpio, luego de remover el almidón y las proteínas, contenían un 22,50% de celulosa. Carlson (1994), reportó un 15%; y Angulo y Lezama (2000) quienes reportaron un 32,03% y 32,43% respectivamente, es conocido que el contenido de celulosa reportado por cada autor está íntimamente influenciado por la metodología utilizada en la determinación y la naturaleza de la muestra lignocelulósica utilizada.

En esta investigación el material utilizado es el pericarpio de maíz, (que es un subproducto en el proceso de obtención de harina precocida). Durante la obtención del producto comercial antes mencionado, la materia prima (grano de maíz) es sometida a tratamientos con vapor de agua, desgerminado y molienda, lo que hace que el material final (pericarpio) sea más rico en fibras. En cuanto a la lignina, que es el acompañante de la celulosa, en el cual se basan los métodos de obtención de la

misma, se encontró un contenido igual a 12,98 m/m, un 3,84% m/m de cantidad soluble en alcohol-benceno y 19,26% m/m de cantidad soluble en agua caliente.

Tabla 2. Resultados del análisis químico de pericarpio del maíz en % m/m.

Muestra	Humedad	Ceniza	Cantidad soluble			
			en agua-caliente	en alcohol-benceno	celulosa	Lignina
1	9,36	1,18	19,10	3,90	31,98	12,89
2	9,36	1,00	19,36	3,80	32,80	12,97
3	9,42	1,37	19,22	3,87	32,10	13,04
4	9,20	1,41	19,28	3,81	30,40	12,98
5	9,33	1,25	19,33	3,83	31,60	13,02
Promedio	9,33	1,24	19,26	3,84	31,90	12,98
Desviación Estándar	0,082	0,16	0,10	0,04	0,88	0,06

En la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos, en particular la columna correspondiente al contenido de alcalicelulosa, de la pulpa; se observa un porcentaje alto de alcalicelulosa obtenido en la pulpa no blanqueada.

Estas muestras fueron tratadas bajo las siguientes condiciones: solución de NaOH al 6% m/v, temperatura de 80°C y una hora de tratamiento; obteniéndose

44,62% de alcalicelulosa y 82,36% de alfa-celulosa. El contenido de ceniza en la alcalicelulosa no blanqueada fue de 0,69%; tal como puede verse en la tabla 3, con el blanqueo de esta pulpa puede elevarse el contenido de alcalicelulosa hasta un 92,92%, disminuyendo el contenido de ceniza a 0,59%, es decir ocurre una disminución de los minerales (Lezama,2000).

En la tabla 4, se muestran los resultados obtenidos en el proceso de blanqueo, en ella observa que luego de este proceso el contenido de alcalicelulosa aumenta de 82,36 a 93,17% m/m, lo que hace que aumente calidad de celulosa y además disminuye el contenido de cenizas.

Los resultados presentados en la tabla 5 corresponden al promedio de alcalicelulosa blanqueada, que es de 93,17%, y el de carboximetilcelulosa, que es de 37,03%, en base al pericarpio. Estos valores son similares a los valores reportados en el laboratorio de Polímeros de la Universidad de Costa Rica POLIUNA, los cuales muestran que es posible obtener márgenes de utilización importantes, del 94% en el caso de la alcalicelulosa blanqueada y de un 40% de carboximetilcelulosa en base al pericarpio. Estos resultados tienen una gran aproximación con los obtenidos en esta investigación, lo cual indica que el procedimiento realizado tiene una buena aplicabilidad con respecto al porcentaje de extracción. Se analizaron las características físicas y químicas de la pasta de celulosa para determinar su accesibilidad para ser derivadas. Se encontró que el contenido de  $\alpha$ -celulosa fue mayor al 90% en todas las pastas, contenido en cenizas y lignina residual muy bajo para fabricar carboximetilcelulosa. Una vez preparado el gel de carboximetilcelulosa, se pudo observar que este cumplió con las características físicas de los geles; tales como, un estado intermedio entre líquido y sólido, que consiste en una red de polímero tridimensional con fluidos atrapados en su interior. (Mamdough, 1997)

Tabla 3. Rendimiento de alcalicelulosa y alfacelulosa.

Muestras	Rendimiento (%)		
	Alcalicelulosa	$\alpha$ -celulosa	Cenizas en alcalicelulosa
1	44,46	82,62	0,66
2	45,03	82,50	0,68
3	44,50	82,35	0,70
4	44,39	81,90	0,67
5	44,43	82,41	0,68
6	44,56	82,20	0,69
7	44,49	82,57	0,72
8	44,41	81,96	0,66
9	44,22	82,21	0,66
10	44,16	82,49	0,67
11	44,60	82,61	0,73
12	44,80	82,19	0,71
13	44,73	81,95	0,67
14	44,98	82,70	0,68
15	44,85	82,65	0,70
16	44,78	82,52	0,69
17	44,37	82,32	0,72
18	45,01	82,67	0,72
19	44,88	82,27	0,70
20	44,67	82,12	0,70
Promedio	44,62	82,36	0,69
Desviación Estándar	0,26	0,25	0,02

Tabla 4. Efecto del agente blanqueador sobre el rendimiento del contenido de alcalicelulosa,  $\alpha$ -celulosa y ceniza.

Muestras	Rendimiento (%)		
	Alcalicelulosa	$\alpha$ -celulosa	Cenizas en alcalicelulosa
1	93,30	96,60	0,60
2	92,98	95,98	0,59
3	93,20	96,56	0,61
4	92,96	96,30	0,58
5	93,40	96,68	0,59
Promedio	93,17	96,42	0,59
Desviación Estándar	0,19	0,29	0,01

Tabla 5. Rendimiento de la carboximetilcelulosa obtenida y el contenido de cenizas.

Muestras	Rendimiento (%)		
	Alcalicelulosa	carboximetilcelulosa	Cenizas en CMC
1	93,3	36,89	0,51
2	92,98	37,10	0,49
3	93,2	36,93	0,52
4	92,96	37,06	0,51
5	93,4	37,15	0,48
Promedio	93,17	37,03	0,50
Desviación Estándar	0,19	0,11	0,02

Los análisis de infrarrojo (IR) de los compuestos sintetizados arrojaron resultados similares a los compuestos comerciales. En cuanto al espectro infrarrojo de la celulosa alcalina blanqueada, obtenida a partir del pericarpio de maíz (Figura.

7), se observó una banda de absorción ancha intensa a  $3338,80\text{cm}^{-1}$  que corresponde al alargamiento de O-H de los grupos hidroxilos, y la presencia de estos grupos se confirman con las bandas de absorción de flexión en la región de la huella dactilar ( $1310,20\text{-}1390,59\text{cm}^{-1}$ ). Una banda de absorción característica del alargamiento del enlace C-H, se observa a  $2895,51\text{cm}^{-1}$ , así como también se muestran bandas intensas asignables a la elongación del enlace C=O a  $1653,86\text{cm}^{-1}$  y una banda C-O cerca  $1058,50\text{cm}^{-1}$ . El IR también mostró una banda intensa en  $1420,06\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al alargamiento C-C. Otra banda presente a  $594,06\text{cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento del C-O-C, siendo esto característico del grupo etérico. En la tabla 6 se señalan las principales bandas de absorción de la celulosa y de la carboximetilcelulosa, obtenidas y comerciales. Este espectro coincide con el espectro de la celulosa comercial, marca Sigma (Figura. 8).

El espectro infrarrojo de la carboximetilcelulosa obtenida (figura. 9) mostró una banda ancha intensa muy amplia a  $3420,56\text{cm}^{-1}$  que corresponde al alargamiento del enlace O-H de los grupos hidróxilos, otra banda que se observa a  $2995,78\text{cm}^{-1}$  la cual se atribuye al alargamiento del enlace C-H. La banda de absorción intensa que apareció a  $1662,45\text{cm}^{-1}$  y las bandas múltiples en la región correspondida de  $1140,13\text{ - }1060,75\text{cm}^{-1}$ , son indicativos de los alargamientos de los grupos C=O y C-O. También se pudo apreciar una banda de absorción presente en  $1432,22\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al alargamiento de los enlace C-C. Además, se observó una banda a  $905,50\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al grupo C-O-C característico de los éteres.

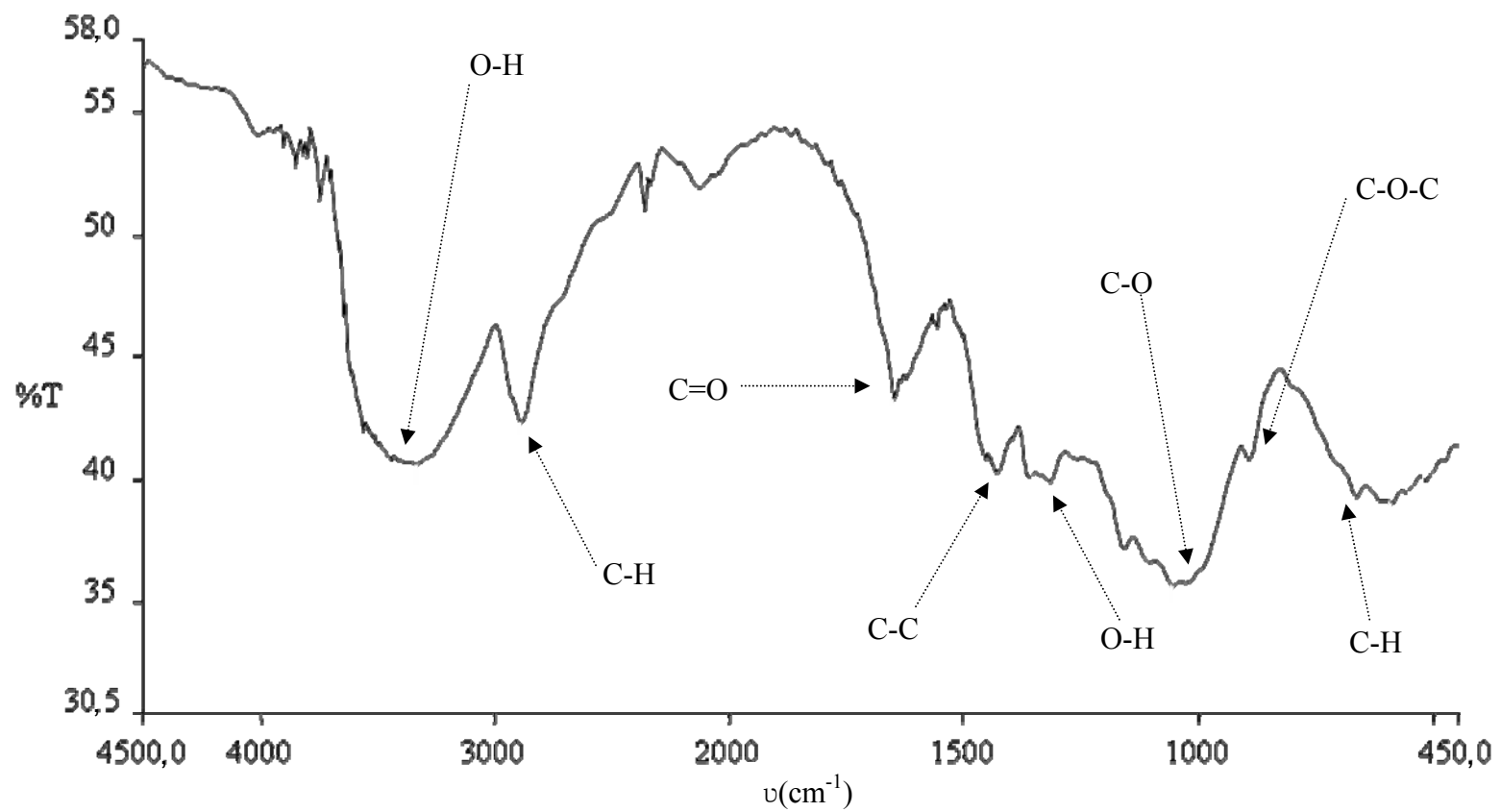


Figura 7. Espectro infrarrojo de la celulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz.

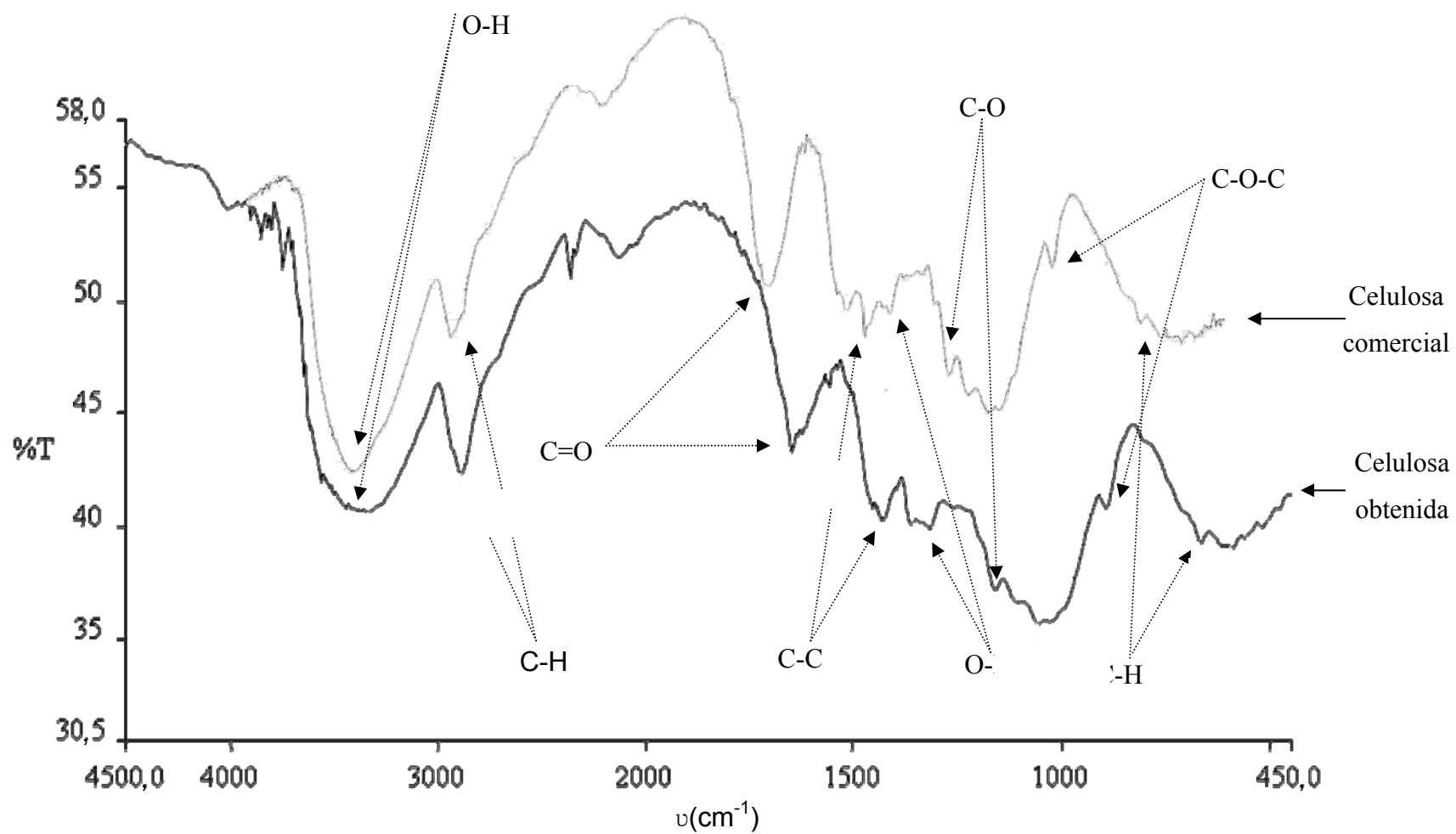


Figura 8. Comparación de los Espectros infrarrojos de la celulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz y comercial.



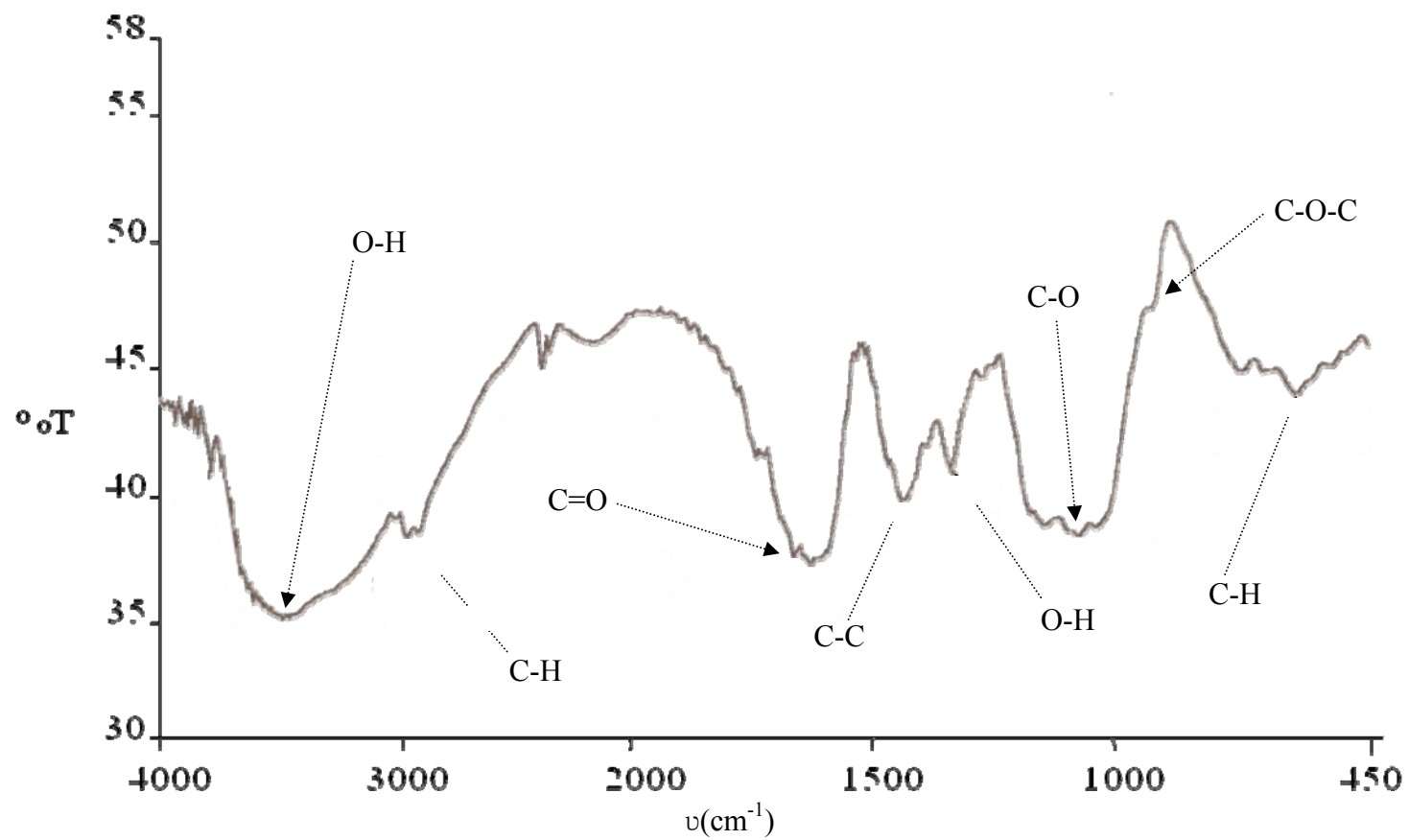


Figura 9. Espectro infrarrojo de la carboximetilcelulosa obtenida a partir del pericarpio del maíz.

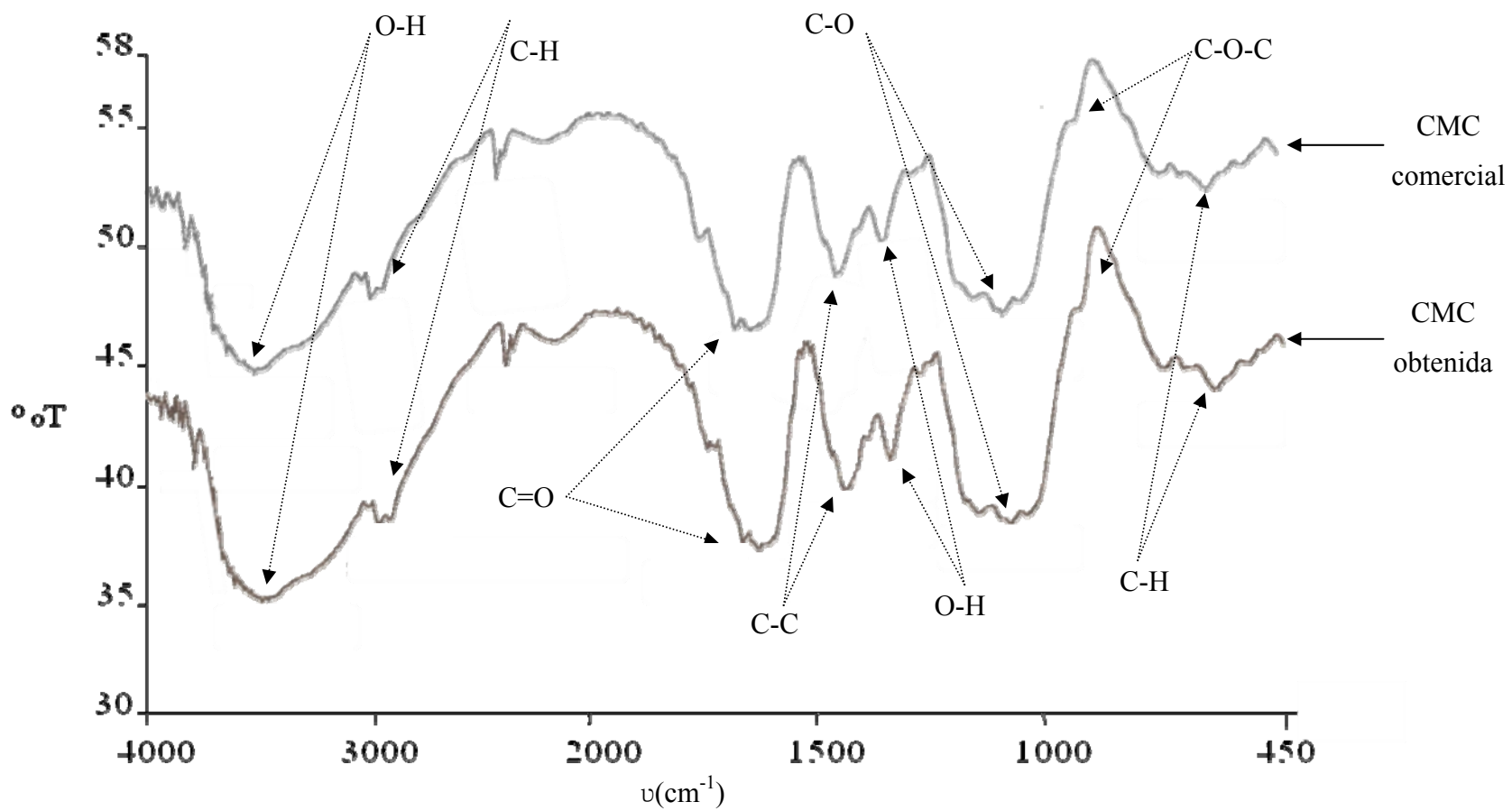


Figura 10. Comparación de los espectros infrarrojos de la carboximetilcelulosa (CMC) obtenida a partir del pericarpio del maíz y la comercial.

Tabla 6. Asignación de bandas, más importantes, para los espectros infrarrojos de la celulosa y carboximetilcelulosa obtenidas a partir del pericarpio de maíz y celulosa y carbiximetilcelulosa comercial.

Número de ondas		$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O, C-O-C}}$	$\nu_{\text{C-C}}$
Compuestos						
Celulosa	Obtenida	3338,80; 1310,20-1390,59	2895,51; 653,72	1653,86	1058,50; 594,06	1420,06
	Comercial	3377,55; 1316,56-1392,65	2897,95; 666,70	1637,87	1061,00; 898,33	1428,76
CMC	Obtenida	3420,56; 1320,80	2995,78; 615,39	1662,45	1060,75; 905,50	1432,22
	Comercial	3448,16; 1329,34	2928,10; 606,23	1617,67	1057,62; 920,23	1429,92

CMC: Carboximetilcelulosa

La muestra de Carboximetilcelulosa (CMC) hecha a partir de pastas blanqueadas del pericarpio de maíz fue analizada para determinar su pureza y grado de sustitución. La tabla 7 muestra el grado de sustitución (DS) después de la eterificación. Después de la reacción, la muestra de CMC del pericarpio del maíz, presentó DS cercano a 1, esto se puede deber a la presencia de hemicelulosas, las cuales pueden interferir en la reacción consumiendo una gran cantidad de reactivos (Barba *et al.*, 2002a). Además, las pastas del pericarpio del maíz presentaban una accesibilidad para reaccionar muy baja, a pesar del bajo grado de cristalinidad de la celulosa de partida. Por lo tanto, la modificación química de la celulosa del pericarpio del maíz, no está directamente relacionada con el grado de cristalinidad, de ahí que la accesibilidad de la celulosa juegue el papel determinante en la reacción de carboximetilación (Barba *et al.*, 2002b).

El porcentaje de pureza se obtuvo después de lavar el producto final varias veces con etanol (80% v/v) y metanol absoluto, eliminándose así las impurezas o subproductos de la reacción (NaCl y glicolato de sodio). La pureza de las muestras de CMC fue mayor que 91,50%, aproximándose al valor requerido para la CMC de grado comercial (98%).

Tabla 7. Grado de sustitución de muestras de CMC, porcentaje de pureza.

Muestra	DS RMN- <sup>1</sup> H	Pureza %
CMC	0,90	91,50

El DS de las muestras de CMC se determinó mediante RMN de protones en muestras hidrolizadas con ácido sulfúrico. La glucosa sustituida (Figura. 11) se obtuvo hidrolizando la CMC a 90°C en una solución de ácido sulfúrico. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H obtenido de CMC se muestra en la figura 12. La anchura de los espectros fue aproximadamente 5ppm donde los picos dobles y triples entre  $\delta_H = 3,0$  y  $4,0$ ppm se deben a los protones en la posición C1 en una anhidro glucosa.

Los picos dobles (A y B) localizados a campo bajo con  $\delta_H$  entre 3,26 y 3,40 son causados por protones de  $\alpha$ -glucosa. Los protones de  $\beta$ -glucosa causan el pico triple (C) localizado a campo bajo entre,  $\delta_H = 2.96$  y  $3.04$  ppm. El pico A es formado debido a la presencia de grupos carboximetil en la posición C2. El pico B indica el grupo hidroxilo unido a la posición C2 que no ha sido sustituido y que se puede verificar por el incremento en A cuando el DS aumenta (Brugnerotto *et al.*, 2000).

El valor de la integral de A+B+C corresponde al protón de la posición C1. La señal característica entre  $\delta_H = 0$  y  $2,4$  ppm es causado por los protones en la posición C2 y C6 (K), a cuya curva integral corresponden teóricamente a 6 protones (Barba *et al.*, 2002c).

A señales entre  $\delta_H = 2,5$  y  $3,0$  ppm (D, E, F y M) son causados por las sustituciones en las posiciones C3,  $\alpha$ C2,  $\beta$ C2 y C6.

La distribución de los grupos carboximetil en las posiciones C2, C3 y C6 corresponden a la relación de los valores integrales de los picos característicos ( $\alpha$ C2+ $\beta$ C2: C3: C6).

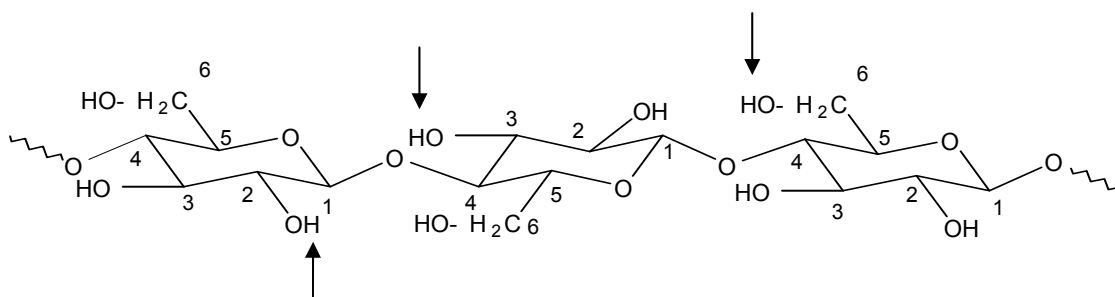


Figura 11. Configuración estereo-química de una sección de celulosa. Las tres diferentes posiciones de la sustitución de grupos OH por  $\text{CH}_2\text{COOH}$  se indican con las flechas.

La tabla 8 muestra la distribución de los sustituyentes de las diferentes muestras de CMC.

Esta tabla indica que la posibilidad de sustituir un grupo hidroxilo por un grupo carboximetil es mayor en la posición C6, la segunda posibilidad mayor se encuentra en la posición C2 y finalmente hay menos posibilidad en la posición C3. De acuerdo con Cheng *et al.* (1996), la razón de esta distribución puede ser causada porque el grupo hidroxilo unido a la posición C6 es un alcohol primario, el cual tiene menos efecto estérico y es más fácil de ser sustituido que un alcohol secundario en la posición C2 y C3 (figura 11).

El grado de sustitución (DS) fue calculado mediante la siguiente expresión:

$$DS = \frac{J_{(D + E + F + M/2)}}{J_{(A + B + C)}}$$

Donde  $J_A, B, C, D, E, F,$  y  $J_M$  son los valores integrales de las señales características descritas anteriormente.

Tabla 8. Distribución de los sustituyentes C2, C3 y C6 en una unidad de anhidro glucosa.

Muestra	DS	Contenido en sustituyentes			Distribución en sustituyentes			Relación		
		C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> :	C <sub>3</sub> :	C <sub>6</sub> :
CMC	0,90	0,333	0,181	0,484	0,309	0,169	0,451	1,83:	1:	2,66

Se encontró que el DS está influenciado por el substrato de partida, ya que las condiciones y cantidad de reactivos en la reacción de carboximetilación fue siempre la misma.

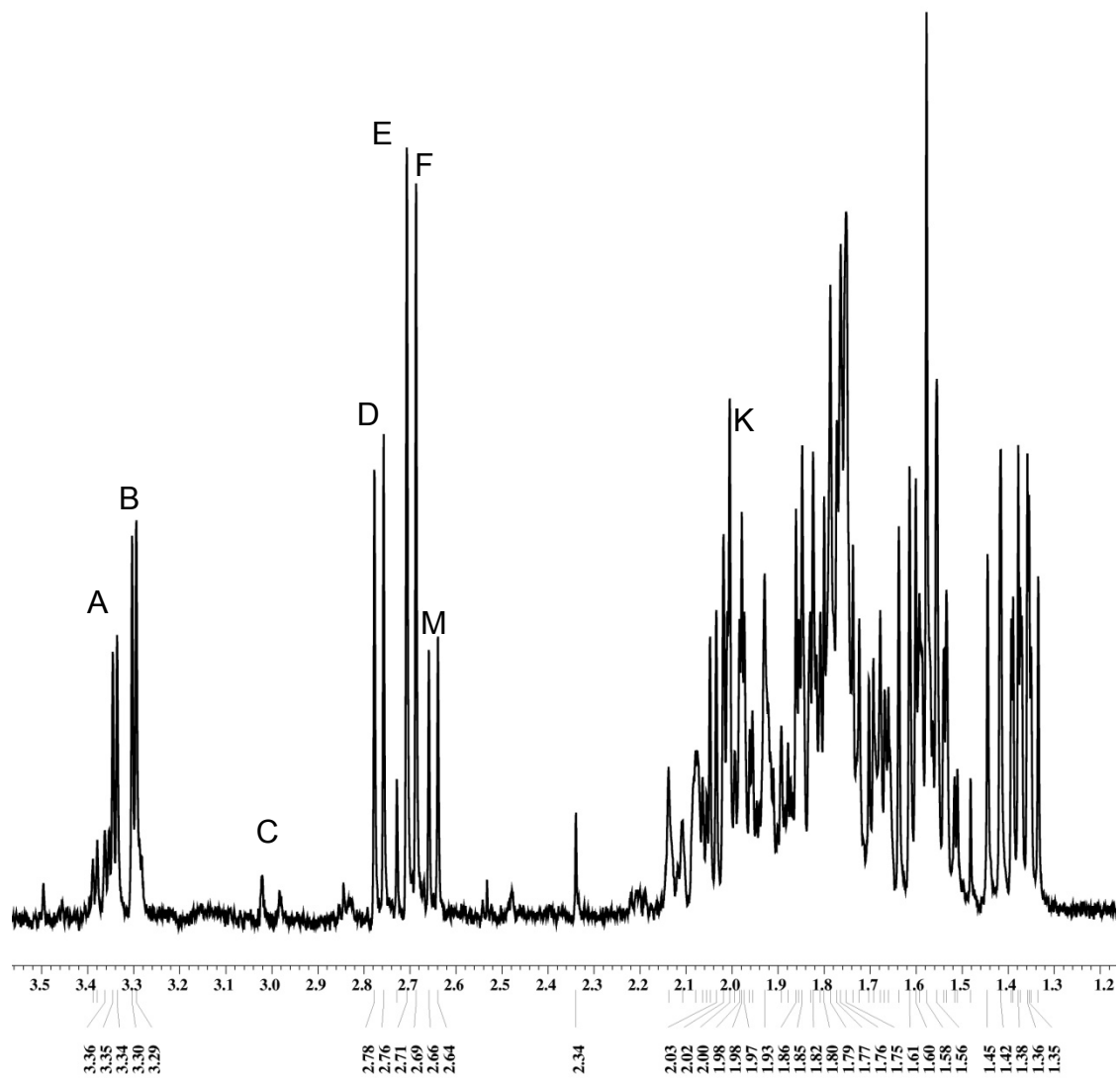


Figura 12. Espectro RMN- $^1\text{H}$  de una muestra de CMC obtenida a partir del pericarpio del maíz.

## CONCLUSIONES

La humedad presente en el material, fue de 9,33 en promedio, lo que trae como consecuencia que la fracción de materia seca sea de un 90,67%.

Los rendimientos de alcalicelulosa blanqueada y carboximetilcelulosa obtenida fueron 84,12% y 39,25%, respectivamente, en base al pericarpio de maíz.

El contenido de ceniza en la materia seca fue de 2,30%, mientras en la alfa celulosa no blanqueada fue de 1,24% el cual disminuyó al 1,05% con el blanqueo, posiblemente debido a la pérdida de minerales.

Los rendimientos de alcalicelulosa blanqueada y carboximetilcelulosa obtenida fueron de 92,92% y 37,92%, respectivamente, en base al pericarpio del maíz. Estos son valores similares a los reportados por el laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA), Costa Rica.

Con el tratamiento de blanqueo con hipoclorito de sodio se obtuvo un producto más puro alcalicelulosa.

Los análisis espectrales de infrarrojo con transformada de Fourier de la alcalicelulosa y carboximetilcelulosa obtenida, así como de los productos comerciales son similares, lo que confirman que estos productos son químicamente parecidos.

El costo de producción de celulosa y carboximetilcelulosa es muy bajo en comparación con los precios comerciales.



Es posible obtener carboximetilcelulosa a partir de pericarpio de maíz con características semejantes a las de las CMCs comerciales.

Se encontró que el DS de la CMC sintetizada en el laboratorio depende en gran medida de la morfología del material lignocelulósico del cual provienen y no de la temperatura. El DS obtenido se encuentra en el intervalo usual de los productos comerciales.

El gel de carboximetilcelulosa sintetizado cubre satisfactoriamente un amplio segmento de condiciones de aplicaciones.

El método usado para la eterificación de la pasta de celulosa, da como resultado DS cercanos a 1 después de la eterificación.

La pureza obtenida de la muestra de CMC fue del 91,50%.

Los resultados iniciales de la aplicación de esta metodología a desechos agroindustriales son una opción para disminuir la contaminación ambiental y aprovechar al máximo los recursos generados en el país.

## BIBLIOGRAFÍA

Adrián, J. y Fragne, R. 1990. *Ciencias de los alimentos*. Editorial Acriba. España.

Almdal, K., Hvidt, J.D. y Kramer, O. 1993 Towards a phenomenological definition of the term “gel”. *Polymer gels and networks. Elsevier Science. 1* (1): 5-17.

Angulo L. 2000. Obtención de Celulosa a partir del Pericarpio Maíz (*Zea maíz*). Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Barba, C., Montané D., Rinaudo, M. y Farriol, X. 2002a Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers I. (Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis). Aceptado en *Cellulose* para su publicación.

Barba, C., Montané D., Rinaudo, M. y Farriol, X. 2002b Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers II. (Rheological behavior of CMC in aqueous solutions). Aceptado en *Cellulose* para su publicación.

Barba C., Montané D., y Farriol, X. 2002c. H-NMR Characterization of non-wood carboxymethylcelluloses. Enviado a la revista *Cellulose* para su publicación.

Blanch, H. y Wilke, C. 1983. Sugars and chemicals from cellulose. *Review Chemical Engineering, 1*: 71-118.

Brow, R. y Saxena, I. 1996. Cellulose biosynthesis in higher plants. *Elsevier Trends Journals, 1* (5): 149-156.

Browning, B.L. 1967. Holocellulose preparations. *Methods of Wood Chemistry*. Vol II. Interscience New York/London.

Carlson, T. 1994. *Industrial utilization of corn starch and corn fiber for increased ethanol yield. In. Proc. Corn utilization conference, V. National Corn Growers Assoc.* St Louis.

Brugnerotto, J., Desbrières, J., Roberts, G. y Rinaudo, M. (2001) Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography. *Polymer* (en prensa).

Cheng F., Guifeng L., Feng J., y Zhang J. 1996 Characterisitcs of Carboxymethylcellulose Syntehsized in Two-Phase Medium C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. I. Distribution of

Substituent Groups in the Anhydroglucose Unit. *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (1): 1831-1838.

Clark, A. y Ross-Murphy, S. 1987. *Biopolymers*. Ed. Springer-Verlag, 59.

Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1979. 1456-79. Pulpas. Determinación de cenizas. FONDONORMA, Caracas, p.1-4

Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1988. 2519-88. Pulpas. Determinación de Alfa, beta y Gamma Celulosa. FONDONORMA, Caracas, p.1-6

Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1990. 1165-90. Pulpas. Determinación de humedad. FONDONORMA, Caracas, p.1-4

Doner, L y Hicks, K. 1997. Isolation of hemicellulose from Korn fiber by alkaline hydrogen peroxide extration. *Cereal Chemical*, 74 (2): 176-181.

Fan, L., Lee, Y. y Gharpuray, M. 1982. The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolisis. *Advanced Biochemistry Engineering*. 23 (7): 157-187.

Fengel, D y Wegener, G. 1984. *Wood. Chemistry, ultraestructure and reactions*. Walter de Gruyter. Berlin/NewYork.

Francis, P. 1961. Solution properties water-soluble polymers I. control of aggregation of sodium carboxymethylcellulose (CMC) by choice of solvent and/ or electrolyte. *Journal of Applied Polymer Science*, 5 (15): 261-270.

González, C. 2002. “Pared celular” “Morfología celular”. <[http://www.botanica.cnba.uba.ar.Pakete.3er.LaCelula.ParedCelular](http://www.botanica.cnba.uba.ar/Pakete.3er.LaCelula.ParedCelular)> (19/09/2007).

Hernández, M. 2001. “Lehninger Principles of Biochemistry”. “Bioquímica”. <<http://www.mit.edu:8001.esgbio.chapters.html>> (07/10/2007).

Hernández, R. 1998. “La pared celular.” <<http://www.veillon.forest.ula-ve/rubenhg/la-pared-celular.html>> (08/10/2007)

Hirrien, M. 1996. Comportement des méthylcelluloses en relation avec leur structure. Tesis Doctoral. CERMAV-CNRS. Grenoble, Francia.

Kirt & Othmer. “Celulosa”. *Enciclopedia de la Química Industrial*. 1966. Ed. Pág. 38.

Kulicket, W.; Kull, A. y Kull, W. 1996. Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solution in terms of their molecular structure and its influence rheological behavior. *Polymer*, 37 (13): 2723-2731.

Landry, J. y Moreaux, T. 1981. Physicochemical properties of maize glutelins as influenced by their insolation conditions. *Food Chemistry*, 29 (6): 120-125.

Lezama Y.2000. Síntesis de Carboxilmetilcelulosa a partir de la celulosa obtenida del Pericarpio de maíz. Trabajo de Pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Lindberg, J., Sirviö, H. y Martinmaa, J. 1986. Rheological Studies on CMC. *Cellulose Chemistry and Technology*.

Maiorella, B.; Blanch, H. y Wilke, C. 1980. Low-cost, low energy flash etanol fermentation. Chemical Process Research and Development Program. Energy and Emviroment. University of California, p 13

Mann, G., Kunze, J., Loth, F., y Fink, H.P. 1998 Cellulose ethers with a block-like distribution of the substituents by structure-selective derivatization of cellulose. *Polymer*. 39, 3155-3165.

Meyer, J.; Elashoff, Y. y Reedy, T. 1986. Effects of viscosity and fluid out flow on postileal gastric emptying of solids. *American Journal Physiology*, 250: 161-168.

Ocaña, R.; Apuche, A. y Paredes, O. 1998. Potencial actual de la biotecnología para la producción de hongos comestibles empleando desperdicios agrícolas. *Acta Universitaria*, 4 (1): 31-37.

Oficial Method Analytical Chemists (A.O.A.C.) 1991. Bb 3-47. Cellulose Yield, (pressure-cook method).

Peréz, D. 1983. Actividad peroxidasa en células del parénquima vascular de raíces tuberiazadas de *Raphanus sativus* en procesos de lignificación. *Acta Científica Venezolana*.5 (34): 140-147.

Vega, M. 1998. "Producción de derivados de celulosa a partir de desechos del agro". "Polímeros". Universidad Nacional de Costa Rica. <<http://www.colciencias.gov.co/mercory/MercocytosCB/piov6.htm>> (30/10/2007).

Raisman, J. 2000. "Transporte desde y hacia la célula". "biología". <<http://www.efn.uncor.edu.dep.biologia.intrbiol.macromoleculas.celulosa>> (20/09/2007).

Rinaudo, M; Lowys, M.P y Desbrieres J. 2000. Characterization and properties of cationic cellulosic fibres. *Polymer* 41, 607-613.

Rochas, C. 1982. Estudio de geles de biopolímeros. Tesis Doctoral. Université Joseph Fourier. Grenoble, Francia.

Sarko A (1978). What is the crystalline structure of cellulose?. *TAPPI Journal*, 61 (2): 59-61.

Schwartz, S. y Levine, G. 1980. Effect of dietary fiber on intestinal glucose absorption and glucose tolerance in rat. *Gastroenterology*, 79: 833-837.

Segal L., Creely J. J., Martin A.E y Conrad C.M 1959 An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer, *Textile Research Journal*. 29, 786-794.

Sjöström, E. 1981. Wood Chemistry. *Fundamentals and applications*. Academic Press. London 15-50.

Stone, J.E y Scallahan, A. M. 1967. The effect of component and commercial solvent based pulping processes. *Tappi Journal*, 76 (6): 71-74.

Thonart, P., Marcoen, J., Desmons, P., Foucart, M y Paquot, M. 1983. Etude comparative de l'hydrolyse enzymatique et de l'hydrolyse par voie acide de la cellulose. *Holzforchung*, 37, 173-178.

Vogt, S.; Klemm. D. y Heinze, T. 1996. Effective esterification of carboxymethylcellulose in a new non-aqueous swelling system. *Polymer Bulletin*, 36 (1): 549-555.

Wilke, C.; Blanch,H.; Rosenberg, S.; Tangnu, S. y Scianmanna, A. 1980. *Process Development Studies on the Bioconversion of cellulose and production of ethanol*. Universida of California, Berkely, USA.1889 pp.

Wilkins, W. 2000. "Clinical toxicology of commercial products". "Química industria".  
<<http://es.answers.yahoo.com/question/index?qid=20070411114700AAfuQOr>> (20/10/2007).

Winnik, F. 1996. Fluorescence studies of cellulose ether. *American Chemical Society*.U.S.A

Wu, C. 1996. "Cottonig onto how plants make cellulose". "Sciencie News Online".  
<<http://www.elsevier.nl/locate/tplants>> (18/11/2007).

# HOJA DE METADATOS

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

<b>Título</b>	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GELES DE CARBOXIMETILCELULOSA OBTENIDOS DEL PERICARPIO DEL MAÍZ, Y SUS POTENCIALES APLICACIONES (Modalidad: Pasantía)
<b>Subtítulo</b>	

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>José A. Rodríguez L.</b>	<b>CVLAC</b>	<b>V-14284443</b>
	<b>e-mail</b>	<a href="mailto:Joalber2000@gmail.com">Joalber2000@gmail.com</a>
	<b>e-mail</b>	<a href="mailto:Joalber20002000@yahoo.com">Joalber20002000@yahoo.com</a>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

### Palabras o frases claves:

<b>Carboximetilcelulosa</b>
<b>Gel</b>
<b>Pericarpio</b>



## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Química	Productos Naturales

### Resumen (abstract):

Con el fin de obtener carboximetilcelulosa (CMC) se utilizó el pericarpio de maíz, (subproducto en la obtención de harina precocida), proporcionada por la empresa Alimentos Polar Comercial (A.P.C); división de alimentos de Empresas Polar. Éste fue sometido a molienda y tamizado para separar el germen del pericarpio, con la ayuda de un desgerminador de viento. Posteriormente se secó a  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ , y se envasó en un frasco de polietileno para preservarlo de la humedad. La muestra de pericarpio fue caracterizada químicamente para conocer su contenido de: humedad, cenizas, celulosa, lignina, la cantidad soluble en agua caliente y en una mezcla de alcohol-benceno. Para el proceso de deslignificación, se utilizó una solución de hidróxido de sodio al 6% m/m, temperatura y tiempo de digestión constante, obteniéndose 44,62% de alcalicelulosa y 82,36% de alfa-celulosa. El porcentaje de carboximetilcelulosa fue de 37,92%, en base al pericarpio, valor similar al reportado por el laboratorio de Polímeros de la Universidad de Costa Rica POLIUNA, el cual muestra que es posible obtener márgenes de utilización importantes, del 94% en el caso de la alcalicelulosa blanqueada y de un 40% de carboximetilcelulosa en base al pericarpio, en cuanto a los espectros infrarrojos de los productos obtenidos (celulosa y carboximetilcelulosa) se pudo observar que son similares a las muestras comerciales de la misma sustancia. El gel de carboximetilcelulosa preparado cumple con las características físicas de los geles; estado intermedio entre líquido y sólido, que consiste en una red de polímero tridimensional con fluidos atrapados en su interior, entre otras. El grado de sustitución (DS) de las muestras de CMC se determinó mediante RMN de protones, presentando DS cercano a 1; mientras que la pureza de la misma era mayor que 91,50%, aproximándose al valor requerido para CMC de grado comercial (98%).

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

## Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail				
Oscar Crescente	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Simón Barreto	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				

## Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	11	23

Lenguaje: Esp

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS DIGITAL José Rodríguez.docx	Application/Word

Alcance:

Espacial: \_\_\_\_\_ (Opcional)

Temporal: \_\_\_\_\_ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: **Licenciado en Química**

---

Nivel Asociado con el Trabajo: **Licenciatura**

---

Área de Estudio: **Química**

---

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**

---



---



---

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

**Derechos:**

**Yo, José A. Rodríguez L., portador de la C.I.: 14.284.443, autorizo a la biblioteca central de la UDO-Sucre la utilización de mi Trabajo de grado, para ser publicada en su totalidad.**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



**AUTOR 1**

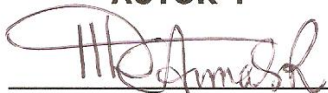
**AUTOR 2**

**AUTOR 3**

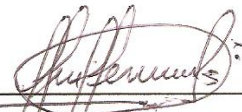


**TUTOR**

**AUTOR 4**



**JURADO 1**



**JURADO 2**

**POR LA SUBCOMISION DE TESIS:**

