

OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZUCAR (*Saccharum* spp.)

OBTAINING CELLULOSE FROM SUGAR CANE (*Saccharum* spp.) PULP

López-Martínez, A.¹; Bolio-López, G.I.^{1*}; Veleva, L.²; Solórzano-Valencia, M.³; Acosta-Tejada, G.²; Hernández-Villegas, M.M.¹; Salgado-García, S.⁴; Córdova-Sánchez, S.¹

¹Universidad Popular de la Chontalpa, Carr. Cárdenas-Huimanguillo Km. 2.0, 86500 Cárdenas, Tabasco, México. Cuerpo Académico Química Verde y Desarrollo Sostenible (CA-QVyDS), ²CIN-VESTAV-Mérida, Física Aplicada, Carretera Antigua a Progreso, Km.6, Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, México. ³Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Cunduacán, Tabasco, México. ⁴Grupo Mascaña-LPI-2:AEISS-Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco. Km. 3.5 Periférico Carlos A. Molina S/N. 56570 Cárdenas, Tabasco, México.

*Autor de correspondencia: gloriaivette.bolio@upch.edu.mx

RESUMEN

Este estudio demostró la posibilidad de obtención de celulosa a partir de bagazo de caña (*Saccharum* spp.), con un tratamiento químico de hidrólisis ácida (sulfúrica) a las fibras de celulosa generando 48% de rendimiento. El análisis de los difractogramas rayos-X reveló que la cristalinidad de la celulosa obtenida es de 55% \pm 2.0, con un tamaño promedio de cristales de 2 nm \pm 0.20 equivalente a 22 Å \pm 2.0, mientras que la cristalinidad de la celulosa parte del bagazo de caña (sin tratamiento) tuvo un valor menor (41%), con tamaño promedio del cristal de 2.2 nm (22 Å), similar al de la celulosa obtenida con tratamiento. La mayor cristalinidad de la celulosa obtenida fue atribuida a la manera eficiente de disolución de las regiones amorfas (lignina y hemicelulosa), confirmada con los espectros de Espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Las imágenes de estereoscopía permitieron observar características de las fibras de celulosa, mostrando buena relación de aspecto que le permitirá actuar como refuerzo en materiales compuestos, además de representar una fuente promisoría en la producción de biomateriales y papel.

Palabras clave: Biomateriales, residuos agroindustriales, FTIR, XRD.

ABSTRACT

This study showed the possibility of obtaining cellulose from sugar cane (*Saccharum* spp.) pulp, with a chemical treatment of (sulfuric) acid hydrolysis on cellulose fibers, generating 48 % yield. The analysis of X-ray diffractograms revealed that the crystallinity of the cellulose obtained is 55% \pm 2.0, with an average crystal size of 2 nm \pm 0.20 equivalent to 22 Å \pm 2.0, while the crystallinity of the cellulose part of the sugar cane pulp (without treatment) had a lower value (41 %), with an average crystal size of 2.2 nm (22 Å), similar to that of cellulose obtained with the treatment. The higher crystallinity of the cellulose obtained was attributed to the efficient form of dissolution of the amorphous regions (lignin and hemicellulose), confirmed with the spectrum of the infrared spectroscopy (FTIR). The stereoscopy images allowed observing the characteristics of the cellulose fibers, showing a good relation of aspect that allows them acting as reinforcement to compound materials, in addition to representing a promising source in biomaterial and paper production.

Keywords: Biomaterials, agro-industrial residues, FTIR, XRD.

INTRODUCCIÓN

La humanidad genera grandes volúmenes de residuos y crea uno de los mayores problemas del planeta. A partir de la década de los setentas, surgieron normativas basadas fundamentalmente en el reciclado y reutilización de materiales. Las actividades agropecuarias y agroindustriales generan una variedad de esquilmos y subproductos que pueden emplearse (SAGARPA, 2009). El bagazo del tallo de la caña de azúcar (*Saccharum* spp.) es un residuo fibroso que se obtiene de la extracción del jugo. La producción mundial del bagazo de caña es de 234 millones de toneladas anualmente, de las cuales 50% es usado en los ingenios como combustible para las calderas (Liu *et al.*, 2008), sin embargo, su uso genera contaminación, pues la mayoría de los ingenios para alcanzar el poder calorífico que requiere la combustión incluyen en el proceso quema de combustóleo o llantas, lo que implica liberación de gases contaminantes como el bióxido de carbono. La caña de azúcar es una actividad pilar en la economía de Tabasco, México; anualmente se cultivan 27,041 ha de caña de azúcar, que representa 4% de la producción nacional de azúcar, ocupando el tercer lugar en superficie cultivada (Armida, 2010). De los tres ingenios azucareros en Tabasco, el bagazo obtenido por ingenio es de 53,611 t (Ingenio Azsuremex), 267,172 t (Ingenio Benito Juárez) y 202,474 t (Ingenio Santa Rosalía). Esta cantidad de bagazo podría ser aprovechada al 100%, para generar productos de uso y además empleo, lo que reactivaría al sector azucarero. Las fibras vegetales, obtenidas de diferentes desechos agroindustriales, son consideradas como compuestos de origen natural. Los elementos fibrosos de la pared de la célula vegetal incluyen componentes como la celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa representa alrededor de un tercio de la composición y es biosintetizada en el proceso de la fotosíntesis del vegetal, produciéndose gran cantidad anualmente de celulosa en el mundo (Goodger, 1976). La celulosa es un homopolisacárido natural que consta de unidades de D-glucosa, enlazadas por uniones de 1,4'- β -D-glicosídicos, formando un polímero lineal que presenta un ordenamiento estructural, en el que sus grupos hidroxilos generan fuertes uniones intramoleculares adquiriendo propiedades cristalinas (Maya, 2008; Hepworth, 2000). Las materias primas fibrosas deben reunir determinados requisitos de índole técnica y económica. Entre los requisitos técnicos, los más importantes radican en la composición química del material, su reactividad frente a los agentes de pulpeo y sus propiedades anatómicas y morfológicas. El bagazo, además de satisfacer dichos requerimientos, se encuentra disponible en grandes cantidades concentradas en los ingenios azucareros. Su manipulación, transportación y almacenamiento disminuyen los riesgos de inversión y lo hacen un material atractivo, en comparación con otras fuentes de materia prima lignocelulósicas, constituyendo un desecho importante de la industria azucarera que puede ser aprovechado, ya que por cada tonelada de azúcar refinada se producen dos de bagazo.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material biológico seco utilizado fue proporcionado por el Ingenio Pdte. Benito Juárez región de la Chontalpa, Cárdenas, Tabasco. Inicialmente se trató con una solución acuosa de 10% NaOH, con el objetivo de eliminar ceras, pectinas y resinas. El bagazo de caña fue introducido en la solución

de 10% NaOH durante 20 min y después de alcanzar la temperatura de ebullición se procedió con agitación continua. Posteriormente las muestras de bagazo se enfriaron, lavaron con agua corriente y secaron en estufa a 60 °C durante 12 horas.

Obtención de celulosa

Se realizó usando la técnica de pulpeo (Cazaurang *et al.*, 1990), con parámetros modificados para el bagazo de caña que consta de cuatro pasos: (1) hidrólisis ácida suave con H₂SO₄ al 0.4% por una hora y un lavado posterior; (2) cloración con 3.5% NaClO con agitación continua de la solución, en un baño de agua a 30 °C hasta alcanzar pH 9.2, seguido por lavado con agua destilada hasta la neutralidad; (3) extracción alcalina con 20% NaOH en agitación por una hora, seguido por un proceso de lavado; (4) blanqueo con una solución de 0.5% NaClO, agitando continuamente por una hora y lavado final hasta pH neutro. Seguidamente, el material se esparció en una charola de aluminio durante un día, para secado a temperatura ambiente y posteriormente en una estufa durante 24 h a 60 °C. La masa de la celulosa se determinó con una balanza analítica, para determinar el rendimiento del proceso de obtención a partir del bagazo de caña y por último, la celulosa se pulverizó por medios mecánicos.

Métodos de caracterización:

Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La caracterización química de las muestras de celulosa se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), con un Espectrómetro de Infrarrojo "FTIR Nicolet Magna Protegé 460" en el modo de transmisión, con una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos. Las

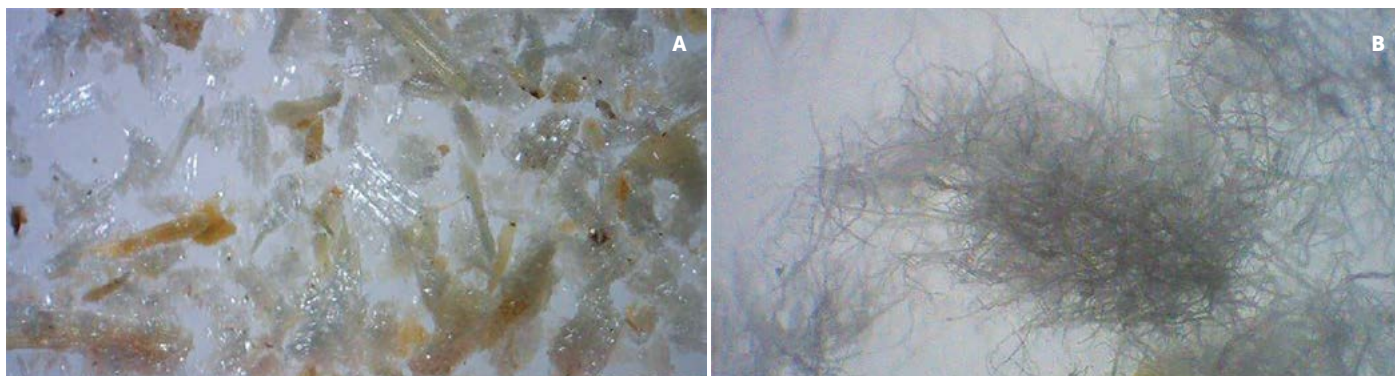


Figura 1. Imágenes de estereoscopia. A: Bagazo de caña. B: Celulosa de caña.

pastillas para manejo con el FTIR se prepararon con 1 mg de muestra de celulosa en 100 mg de KBr.

Difracción de Rayos-X (XRD)

La determinación de la cristalinidad fue basada analizando los espectros de difracción de rayos-X, método de polvos (PXRD), obtenidos con un equipo "Siemens D 5000 Diffractometer", espectro de $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha=1.5418 \text{ \AA}$ y de energía 8.047 keV). El porcentaje de cristalinidad ($X_c\%$) de las muestras de celulosa fue calculada con la ecuación (1), por el método desarrollado por Segal et al. (1959):

$$X_c\% = 100 \left[1 - \left(I_1 / I_2 \right) \right] \quad (1)$$

dónde: I_1 es la intensidad del pico mínimo y I_2 es la intensidad máxima del pico cristalino, respectivamente.

El tamaño del cristal (t) fue calculado con la ecuación (2), propuesta por Scherrer (Cullity, 1978):

$$t = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (2)$$

dónde: λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}), B es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, θ es la posición del pico de difracción y 0.9 es el factor de forma del cristal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo un rendimiento de celulosa de 48% a partir del bagazo de caña, con el tratamiento químico aplicado. Valores similares de rendimientos han sido reportados en otros estudios para residuos agroindustriales, tales como, 46.6% (VazRossell, 2006), 52.2% (Ferrer et al., 2002) y 53.7% (Domínguez et al., 2012). La Figura 1 muestra imágenes de estereoscopia con los tamaños de fibras de celulosa de bagazo de caña.

Los difractogramas de bagazo de caña y celulosa obtenida se muestran en la Figura 2.

Los picos observados cercano a $2\theta = 20.3^\circ$ y 22° son de celulosa (Wang et al., 2007), así como los picos a $2\theta = 12.6^\circ$ y 34.6° son característicos a la estructura de la celulosa I (Visakh et al., 2010; Isogai et al., 1989). El porcentaje de cristalinidad de las muestras de celulosa de caña y celulosa del bagazo de caña, fue calculado con la ecuación (1), analizando los difractogramas de rayos-X (Figura 2). El pico de intensidad mínima (I_1) del bagazo de caña se observó en $2\theta = 10^\circ$ (Figura 2a), mientras que el de celulosa obtenida a 14° (Figura 2b); los picos de intensidad máxima (I_2) fueron en $2\theta = 19^\circ$ y 24° , respectivamente (Figura 2a y b). De esta manera se obtuvo cristalinidad de la celulosa obtenida del bagazo de caña de $55\% \pm 2$, debido al probable contenido de algunos residuos de hemicelulosa que contribuyen ligeramente a una menor cristalinidad en la celulosa de caña. El tamaño promedio de los cristales (ecuación 2) de la celulosa obtenida de caña, fue de $2 \text{ nm} (\pm 0.2)$ ó $22 \text{ \AA} (\pm 2)$, similar a lo reportado por Arceo et al. (2006) para celulosa extraída de *Vigna unguiculata*, con un tamaño promedio de cristales de 30 \AA , en un rango de entre 18 y 49 \AA .

La cristalinidad calculada del bagazo de caña sin tratamiento tuvo un valor de 41%, analizando el difractograma presentado en la Figura 2a. Valores similares de 56% a 62% han sido reportados por Cain et al. (2007). El tamaño promedio del cristal fue de $2.2 \text{ nm} (22.0 \text{ \AA})$, conservándose el tamaño de cristales después del tratamiento. Se considera que los cristalitas están conectados uno a otro por zonas amorfas desorientadas (Wang et al., 2007), y su naturaleza cristalina no sólo está influenciada por la conformación de las cadenas, sino por el empaquetamiento de las cadenas adyacentes. Los cristales son

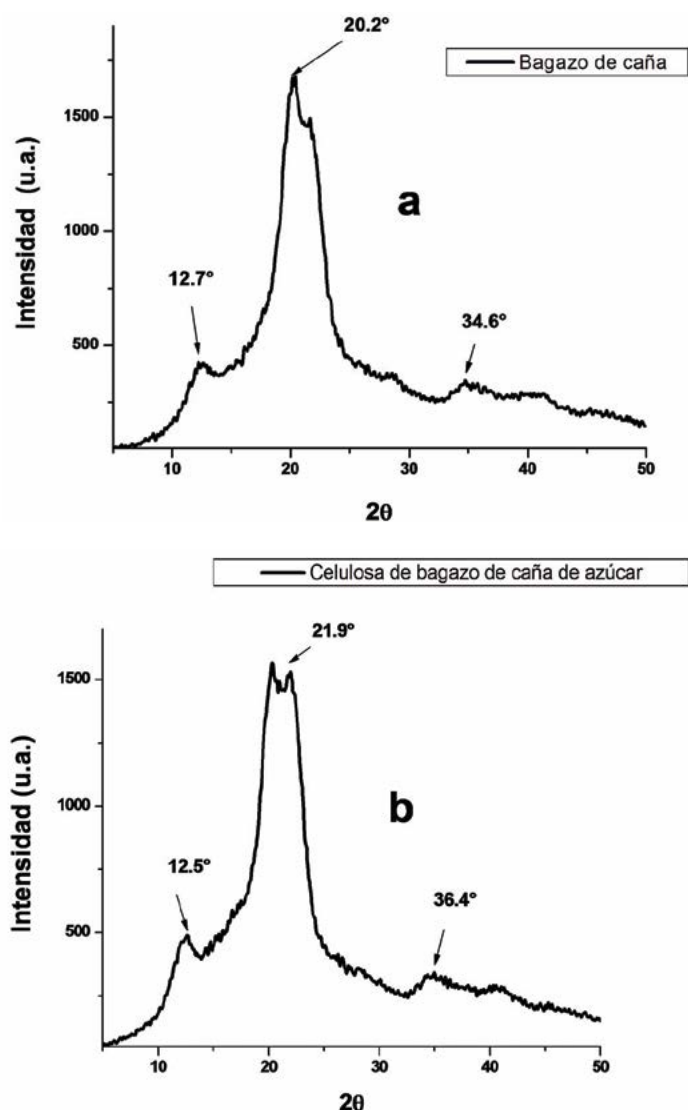


Figura 2. Difractogramas XRD. a: Bagazo de caña. b: Celulosa de caña.

cadenas de celulosa pura con arreglos de las cadenas de glucosa que difieren a los de la celulosa (Lu y Hsieh, 2010). Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que la cristalinidad relativa de la celulosa del bagazo de caña (41%) incrementó después del tratamiento ácido de este residuo agroindustrial, obteniendo un valor de 55%. Sin embargo, el tamaño de los cristales de celulosa puede aumentar o disminuir por el efecto de los factores que afectan la cristalinidad (fuente de origen de la celulosa, método de su extracción y tratamientos posteriores a su extracción (Los cristales de celulosa, de acuerdo a Alexander (1969) y Cullity (1978), poseen forma monoclinica. Las muestras de celulosa del bagazo de caña y la obtenida del este residuo, que fueron objetivo de este estudio, mostraron un patrón correspondiente a celulosa tipo I, comúnmente encontrada en fibras vegetales naturales (Isogai *et al.*, 1989), específicamente celulosa

tipo β estable con cristales monoclinicos. Las Figuras 3a y 3b muestran los interferogramas de FTIR de la celulosa en ambos materiales.

En el interferograma de infrarrojo del bagazo de caña (Figura 3a) se observa un pico a 3490 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones de estiramiento, característicos de los grupos O-H presentes en la celulosa (Coates, 2000; Brandrup *et al.*, 1999). La intensidad de la banda a 2900 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H (Lu y Hsieh, 2010; Asfanás'ev *et al.*, 2007). El pico a 1731 cm^{-1} se relaciona con los enlaces C=O de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa (Morán *et al.*, 2008; Asfanasiyev *et al.*, 2007; Pandey, 1999), mientras que los picos en 1631 son asignados a flexión del enlace

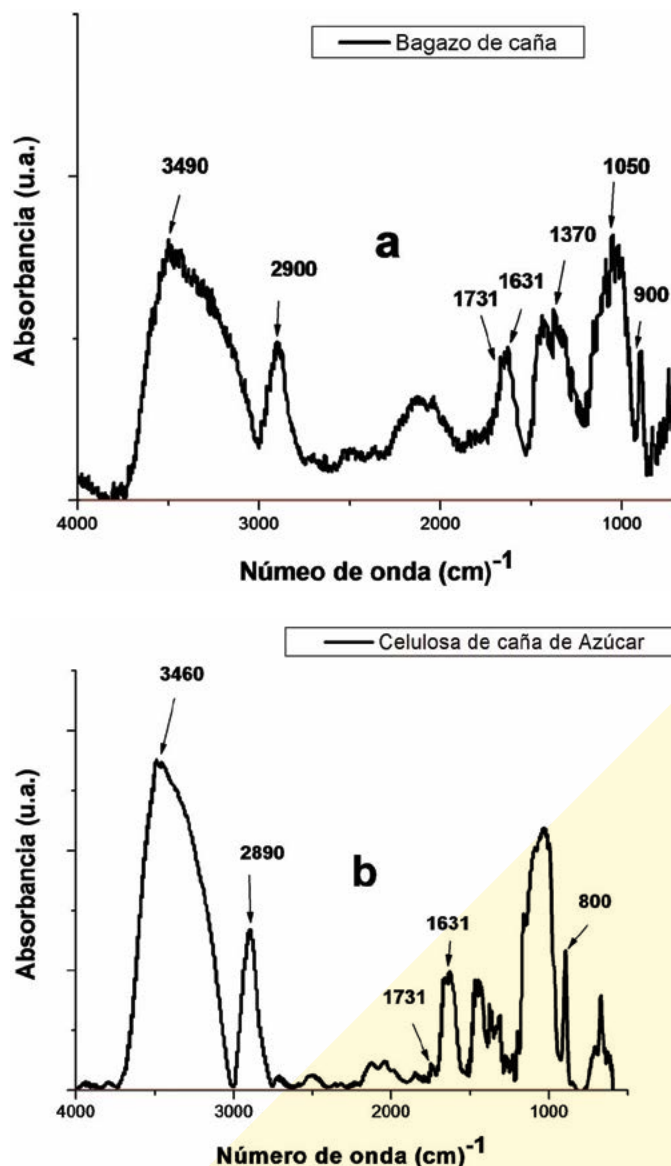


Figura 3. Interferogramas de FTIR: a: Bagazo de caña. b: Celulosa de bagazo de caña.

O-H del agua adsorbida (Dai y Fan, 2010). El pico de 1050 cm^{-1} es atribuido posiblemente al enlace OH de los grupos C-OH, correspondientes a la hemicelulosa y la lignina, y finalmente el pico en 900 cm^{-1} fue asignado al enlace C-H, que corresponde a los hidrógenos aromáticos de la lignina. En el espectro de FTIR correspondiente a la celulosa obtenida del bagazo de caña (Figura 3b) se puede observar el pico 1631 cm^{-1} asignado al agua adsorbida (H_2O). Así mismo, el pico en 1731 cm^{-1} , correspondiente a hemicelulosa disminuye drásticamente en la curva de celulosa, demostrando así que se ha eliminado la mayor parte de la hemicelulosa. Un pico débil en 800 cm^{-1} corresponde tentativamente al estiramiento de los enlaces C-O-S (Chaidedgumjorn, 2002; Petropavlovskii y Vasil'eva, 1967), típico de la obtención de la celulosa por hidrólisis con H_2SO_4 .

CONCLUSIONES

Este estudio demostró la posibilidad de obtener celulosa a partir de desechos agroindustriales de bagazo de caña de azúcar, aplicando un tratamiento químico de hidrólisis ácida (sulfúrica) a las fibras de celulosa. El rendimiento de celulosa fue de 48%. El análisis de los difractogramas rayos-X reveló que la cristalinidad de la celulosa obtenida de 55% (± 2), con un tamaño promedio de los cristales de 2.0 nm (± 0.2) o 22 \AA (± 2). La cristalinidad de la celulosa parte del bagazo de caña (sin tratamiento), tuvo un valor menor de 41%, con un tamaño promedio del cristal de 2.2 nm (22.0 \AA), similar al

de la celulosa obtenida con tratamiento. Las imágenes de estereoscopia permitieron observar las características de las fibras de celulosa obtenida evidenciando su potencial en la producción de biomateriales y papel.

AGRADECIMIENTOS

Los análisis de difracción de rayos-X fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatan y Conacyt), CINVESTAV-IPN. Unidad-Merida. Damos las gracias a la PhD. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO y al M.S. Daniel Aguilar Treviño por su soporte técnico en la obtención de los difractogramas. Al M.C. Isaías Peraza del CINVESTAV-Mérida, por la obtención de las fotografías estereoscópicas.

LITERATURA CITADA

- Alexander I.F.E. 1969. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. Ed. John Wiley&Sons, Inc. New York, E. U. pp. 198-215, 262-268, 508.
- Arceo E. 2006. Extracción y caracterización física de celulosa a partir de vainas de la leguminosa *Vigna unguiculata* L. Walp. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- Armida A.L. 2010. Tesis Factores socioeconómicos, tecnológicos y ecológicos que influyen en la producción del agroecosistema caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) en la Chontalpa Tabasco. Colegio de postgraduados.
- Asfanas'ev N.I., Prokshin G.F., Lichutina T.F., Gusakova M.A., Vishnyakova A.P., Surkhov D.A., Derkacheva O. Y. 2007. Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials 80 (10), 1695-1698.
- Boisset C., Chanzy H., Henrissat B., Lamed R., Shohams J., Bayer E. 1999. Biochemistry Journal 340, 829-835.
- Brandup J., Immergut J. 1975. Polymer Handbook.4a, Ed. John Wiley & Son, New York, USA. 1: 136-144.
- Cai J., Zhang L., Zhou,J., Qi H., Chen I., Kondo T., Chen X., Chu B. 2007. Advanced Materials. 19, 821-825.
- Cazaurang M., Peraza S., Cruz R.C.A. 1990. Cellulose Chemistry and Technology 24, 629-638.
- Chaidedgumjorn, A., Toyoda, H., Rhan, Woo E.,Bok, Lee K., Shink, Kim Y.,Toida, T. and Imanari,T. 2002. Carbohydrate Research 337, 925-933.
- Chen H.L., Yokochi A. 2000. Journal of Applied Polymer Science 76, 1466-1471.
- Coates J. 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R. A. Meyers (Ed.), Ed. JohnWiley&Sons Ltd, Chichester pp. 10815-10837.
- Cullity B.D. 1978. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edition, Ed. Addison-Wesley, New York.
- Dai D., Fan M. 2010. Materials Sciences and Applications 1, 336-342.
- Domínguez M., Álvarez A., Granados M., Hernández F. 2012. Revista Iberoamericana de Polímeros 13 (4) 200-211.
- Hepworth D. 2000. In: Composites, Part A 31, 283-285.
- Isogai A., Makoto U., Kato T., Uryu T., Atalla R. 1989. Macromolecules 22,3168-3172.
- Liu, W., Wang, Y.; Sun, Z. (2004). Crystallization behavior of starch-filled polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, Volume 92, Issue 1, Pp: 484-492.
- Lu P., Hsieh Y.L. 2010. Carbohydrate Polymers 82, 329-336.
- Maya J., Sabu T. 2008. Biofibras and biocomposites. In: Carbohydrate Polymers 71, 343-364.
- Morán J.I., Vera A., Cyras V.P., Vázquez A. 2008. Cellulose 15,149-159.
- Pandey K.K. 1999. Journal of Applied Polymer Science 71, 1969-1975.
- Petropavlovskii, G. and Vasil'eva, Q. A. (1967), Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii 7(2), 240-243.
- SAGARPA. 2009. www.sagarpa.gob.mx
- Visakh P.M., Thomas S. 2010. Waste Biomass.1: 121-134.
- Wang B., Sain M., Oskman K. 2007. Applied Composite Materials 14, 89-103.