

BAGAZO MODIFICADO, SU POTENCIALIDAD COMO DECOLORANTE EN LA INDUSTRIA AZUCARERA

MODIFIED BAGASSE, ITS POTENTIAL AS DECOLORANT IN THE SUGAR INDUSTRY

Vivian León Fernández^{1}, Raúl Hernández Sánchez¹, Rubén Mondulí¹, Enma Peña Sartorio¹, Amalia Cámara Pérez¹ y Yelenys Hernández Corvo¹*

¹ Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Planta de Bioprocesos Cuba-10, Calle 7 No. 604 e/ 4 y 6 CP 33 500, Pablo Noriega, Quivicán, Mayabeque, Cuba.

Recibido: Enero 27, 2015; Revisado: Febrero 12, 2015; Aceptado: Febrero 18, 2015

RESUMEN

En este trabajo se estudian las condiciones para la obtención de un intercambiador aniónico a partir de la modificación química de la fracción fibrosa del bagazo por eterificación en medio básico. Se evalúa la influencia que ejercen en la sustitución los parámetros concentración de hidróxido de sodio, la relación molar celulosa/clorhidrato de dietilaminoetilamina y el tiempo de reacción. En cada caso se estimó el grado de sustitución mediante la determinación del contenido de nitrógeno. Se demostró que el producto removió 40-60 % de color en soluciones azucaradas, por lo puede emplearse en la industria azucarera para eliminar compuestos de tipo iónico.

Palabras clave: bagazo, decoloración, intercambiador iónico

ABSTRACT

In this paper, the conditions for obtaining an anionic exchanger based on the chemical modification of the fibrous fraction of bagasse by etherification in basic medium are studied. It evaluates the influence parameters concentration of sodium hydroxide, the molar ratio cellulose/diethylaminoethylamine hydrochloride and the reaction time in the substitution. In each case a degree of substitution estimated by determining the nitrogen content was obtained. It has been demonstrated that the product removed 40-60 % of color in sugar solutions, therefore can be used in the sugar industry for the removal of ionic compounds.

Key words: bagasse, decolorization, ionic exchange

Copyright © 2015. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Vivian León, Email: vivian.leon@icidcamy.azcuba.cu

1. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de producción de azúcar se extraen de la caña sustancias coloreadas que pasan a formar parte del jugo y además se forman otras como resultado de las reacciones químicas que ocurren entre algunos de los no-azúcares que ya están presentes o que se originan en el proceso. Dichas sustancias son indeseables, al conferirle al producto una coloración oscura que va en detrimento de su calidad.

Los compuestos fenólicos, los flavonoides, antocianos y melanoidinas son responsables en determinada medida del color de los jugos y por tanto del oscurecimiento del azúcar crudo, (Godshall y Legendre, 1988), Davis (2001), (Legendre et al., 1999), (Mersad et al., 2003), remover estos productos es un paso vital en el proceso. Técnicas como sulfitación, adsorción con carbón activado e intercambio iónico se han reportado para conseguir este objetivo; Bushong (2011), (Coca et al., 2008), Fechter (2001), (Mudoga et al., 2008), (Qureshi et al., 2008); (Yu et al., 2002).

Este trabajo refiere el empleo del intercambio iónico como alternativa para la decoloración de soluciones azucaradas tomando en cuenta que, a pesar de no generalizarse, su aplicación en la industria azucarera tiene sus orígenes cuando (Adams y Holmes, 1935) introdujeron por primera vez los intercambiadores iónicos orgánicos y posteriormente se reconocieron sus potencialidades en el tratamiento de los jugos.

Las resinas de intercambio iónico son sólidos poliméricos insolubles constituidos por una estructura tridimensional de cadenas hidrocarbonadas. Presentan grupos iónicos libres, unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales y generalmente se fabrican a partir de polímeros orgánicos sintéticos. (Dardel y Arden, 1989)

La materia colorante del azúcar es parcialmente aniónica, por lo que los intercambiadores aniónicos en forma de cloruros son eficientes para remover color. En la literatura se reporta el empleo de materiales lignocelulósicos sometidos a tratamientos químicos para remover color en soluciones de azúcar, (Aksu e Isoglu (2006), (Altundogan et al, 2007) y (Gong et al, 2008). Clarke (1996) reportó que el empleo del dietilaminoetil celulosa resulta efectivo para la remoción del color y la turbidez de soluciones de azúcar cruda, siropes y jugos. Se plantea que el modo de acción del material se consigue por la combinación del intercambio iónico y la permeación por gel, mientras que la turbidez está aparentemente acompañada por remoción física de las partículas en suspensión que están cargadas y por tanto quedan adsorbidas en los sitios cargados del intercambiador. El proceso requiere de un tiempo de contacto de pocos minutos, por lo se considera que es muy rápido y tiene la ventaja de que el material puede ser reusado después de un tratamiento de regeneración.

En algunos países, el intercambio iónico no es apreciado como un método apropiado para los procesos que se realizan en la industria azucarera. Sin embargo, las resinas macroporosas Lewatit®, la Amberlite FPC14 Na, Amberlite FPA98 Cl (acrílica), Amberlite FPA90 Cl (estirénica), Purolite, Dowex, entre otras son demandadas con la finalidad de eliminar cenizas, desmineralizar, decolorar y desodorizar soluciones de azúcar.

El objetivo de este trabajo es estudiar las condiciones para la obtención de un intercambiador aniónico a partir de la modificación química de la fracción fibrosa del

bagazo por eterificación en medio básico y demostrar su potencialidad en la decoloración de soluciones azucaradas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Se utilizó bagazo de la caña de azúcar (zafra 2011-2012), proveniente del CAI Manuel Fajardo, Provincia Mayabeque; hidróxido de sodio (BDH); clorhidrato de dietilaminoetilamina (Fluka); ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (Merck).

2.2 Métodos

Desmedulado, molida y clasificación del bagazo: El método empleado fue desmedulado en suspensión Lois (1982). Posteriormente la fracción fibra obtenida se secó, se molió y se tamizó, empleándose en este trabajo la fracción 0,5-1,6 mm (rango que asemeja el tamaño de partículas de intercambiadores Lewatit y Dowex).

2.3 Obtención del decolorante

2.3.1. Etapa de activación con hidróxido de sodio:

En cinco balones de 500 mL se añadieron 20 g de bagazo y 230 mL de agua desionizada, la mezcla se comenzó a agitar, posteriormente se adicionaron 10, 20, 30, 40 y 50 mL de hidróxido de sodio 6 N respectivamente. Se mantuvo la agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente, a continuación se añadió la cantidad de eterificante correspondiente (celulosa/eterificante 1:1), se elevó la temperatura hasta 80°C y se mantuvo el sistema bajo estas condiciones durante 1h. Posteriormente se enfrió hasta 26-28 °C, se anotó el pH final y se añadió ácido clorhídrico 1N hasta franca acidez. El producto entonces se neutralizó, se lavó con etanol y se secó en estufa a 50°C durante 24 h.

2.3.2. Variación de las condiciones experimentales:

Se estudió la influencia de las variables: tiempo y relación molar celulosa/eterificante a los dos volúmenes de NaOH que mejores respuesta aportaron en cuanto al contenido de nitrógeno. Las experiencias se realizaron empleando relaciones 1/1 (10,3 g) y 1/2 (20,6 g), permitiendo que la reacción ocurriera durante 30, 60 y 120 min respectivamente.

2.3.3. Determinación del contenido de Nitrógeno.

Como estimación del grado de sustitución se determinó el nitrógeno inorgánico por el método Kjeldahl, empleando un digestor de laboratorio modelo K 436 con unidad de destilación k-350, marca Buchi, procedente de Suiza.

2.3.4. Evaluación del rango de pH de trabajo del producto obtenido.

El rango de pH de trabajo se determinó a partir de la obtención de la curva de valoración donde el producto francamente ácido fue valorado con NaOH 0,1 mol/L en presencia de KCl 1 mol/L, realizándose las correspondientes lecturas de pH en cada caso.

2.3.5. Potencialidad del decolorante base bagazo en la industria azucarera

La efectividad decolorante del producto se evaluó en jugo mezclado (15 °Bx) y en solución de azúcar crudo (20 °Bx), según el procedimiento siguiente: A 100 mL de cada solución se le adicionó el producto en cantidades de 1,0, 2,0 y 3,0 g. La mezcla se agitó mecánicamente durante 20 minutos y se filtró.

En cada caso, al filtrado se le determinó el color a 10 °Bx con un valor de pH de 6,00 midiendo la absorbancia a 420 nm y a 660 nm, según un método de ensayo en la determinación de azúcar crudo de bajo color, (Monduí y col., 2008).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El reactivo eterificante puede reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa, la lignina y las hemicelulosas para formar los correspondientes derivados eterificados, como se muestra en la figura 1.

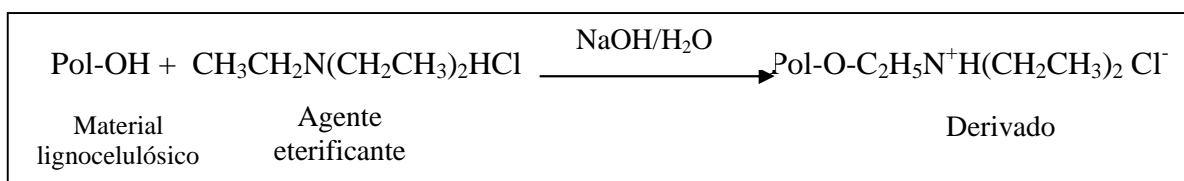


Figura 1. Representación esquemática de la reacción química

3.1. Etapa de activación con hidróxido de sodio

En la figura 2 se representan los valores de nitrógeno obtenidos al variar la concentración del hidróxido de sodio durante la primera etapa correspondiente con la activación del material. Es posible apreciar que el contenido de nitrógeno comienza a incrementarse al aumentar la concentración de la base para después disminuir.

La mayor sustitución se logra cuando se obtiene un contenido de nitrógeno de 1,24 % al añadir 20 mL de NaOH. Con adiciones superiores el por ciento disminuye, probablemente por no conseguirse una mayor preparación del material para la reacción de eterificación, sino el favorecimiento de reacciones colaterales o una mayor degradación.

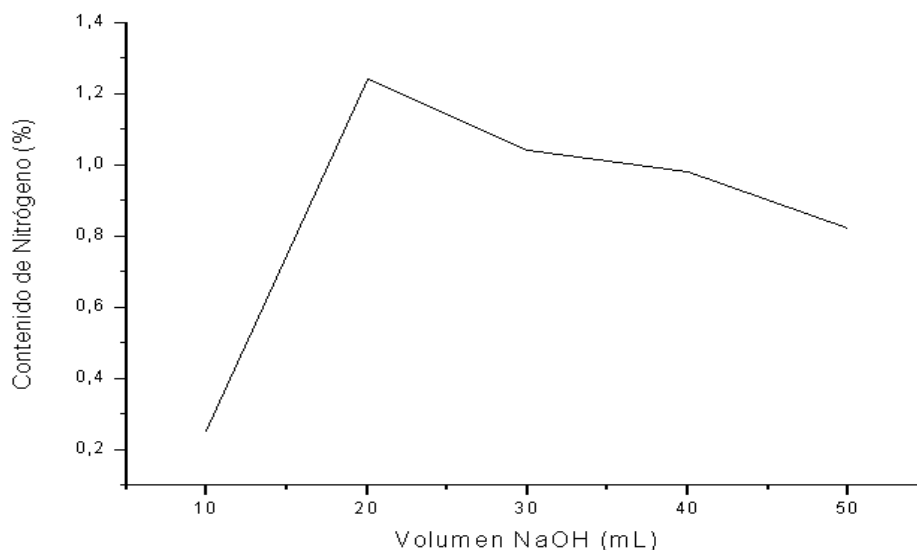


Figura 2. Contenido de nitrógeno vs volumen de NaOH

3.2. Variación de las condiciones experimentales.

La tabla 1 resume las experiencias realizadas y el contenido de nitrógeno obtenido en cada una de ellas. Es posible apreciar que en todos los casos el por ciento de nitrógeno aumenta cuando se incrementa el tiempo de reacción de 30 a 60 min. Sin embargo, a los 120 min el valor disminuye por lo que la reacción de eterificación no se ve favorecida y probablemente el reactivo es consumido en reacciones colaterales.

Al aumentar la relación molar celulosa/eterificante se consigue mejor sustitución, lo cual se refleja en un incremento del por ciento de nitrógeno hasta valores de 1,83 % bajo las condiciones del experimento 11. En el caso de las experiencias 4-6 no se obtuvieron los incrementos esperados en el por ciento de nitrógeno. A pesar de que estas experiencias se ejecutaron empleando relación molar 1/2 fueron las que menor respuesta aportaron, esto puede encontrar su explicación en el hecho de que la reacción en ningún caso terminó básica por lo que probablemente la activación no fue lo suficientemente efectiva, resultando insuficiente la cantidad de hidróxido de sodio añadida para favorecer la reacción.

Tabla 1. Condiciones experimentales y contenido de nitrógeno obtenido

<i>Exp.</i>	<i>NaOH (mL)</i>	<i>decolorante (g)</i>	<i>t (min)</i>	<i>% Nitrógeno</i>
1	20	10,3	30	1,11
2	20	10,3	60	1,24
3	20	10,3	120	0,97
4	20	20,6	30	0,34
5	20	20,6	60	0,49
6	20	20,6	120	0,41
7	30	10,3	30	1,03
8	30	10,3	60	1,04
9	30	10,3	120	0,80
10	30	20,6	30	1,62
11	30	20,6	60	1,83
12	30	20,6	120	1,30

3.2.1. Evaluación del rango de pH de trabajo del producto obtenido.

La curva de valoración de la figura 3 muestra el rango de pH de trabajo. La zona de linealidad (pH = 3-9) se corresponde con la ionización de los grupos cargados del intercambiador, y por tanto con las mejores condiciones para trabajar con él. El comportamiento observado es característico de los intercambiadores aniónicos débiles, los cuales no están ionizados en todo el intervalo.

En las soluciones azucaradas, los valores de pH se encuentran en este intervalo, lo cual no debe por tanto conllevar a ajustes previos al contacto con el material. En caso de que los valores estuvieran fuera del intervalo óptimo de trabajo (pH 3-9) no es recomendable emplear el intercambiador, pues su capacidad de intercambio se vería comprometida.

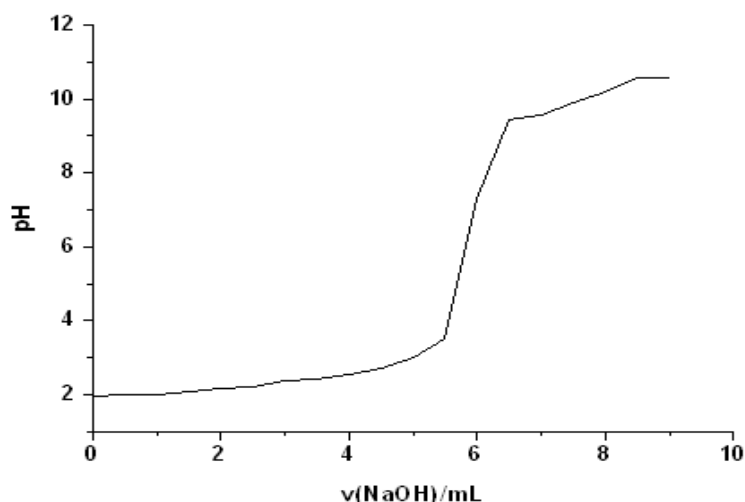


Figura 3. Curva de valoración del intercambiador con NaOH 0,1 M en KCl 1M

3.2.2. Potencialidad del decolorante en la industria azucarera

La tabla 2 resume los resultados obtenidos al tratar la disolución de azúcar crudo y el jugo mezclado con el producto obtenido en el experimento 2. En dicha tabla se puede apreciar que el por ciento de decoloración a 420 nm se encuentra entre 45 y 61 % para la solución de azúcar crudo y entre 36 y 49 % para el jugo mezclado. En el caso de las lecturas realizadas a 660 nm la remoción varía desde 14 a 45 % para el crudo y desde 41 a 49 % para el jugo, en dependencia de la relación empleada.

La remoción de color en el jugo mezclado es menor que en el crudo. Esto puede atribuirse a que el decolorante remueve precursores en el jugo mezclado y en el azúcar crudo los precursores ya han sido convertidos en color.

Los resultados permiten corroborar la potencialidad del material en la eliminación de los compuestos de tipo iónico y coloreado en el jugo mezclado y los que quedan incluidos en los cristales de azúcar. Todos ellos como ya se había planteado conspiran en contra de la calidad del azúcar.

Tabla 2. Resultados obtenidos en la decoloración de la solución de azúcar y crudo y de jugo mezclado empleando el producto obtenido

<i>Soluciones ensayadas</i>	<i>(g decolorante/100 ml de solución)</i>	<i>Abs 420 nm</i>	<i>Abs 660 nm</i>	<i>% decoloración 420 nm</i>	<i>% decoloración 660 nm</i>
	0	0,187	0,035	-	-
Solución de azúcar crudo	1	0,103	0,03	44,92	14,29
	2	0,086	0,022	54,01	37,14
	3	0,072	0,019	61,50	45,71
	0	1,381	0,185	-	-
Jugo mezclado	1	0,883	0,109	36,06	41,08
	2	0,816	0,101	40,91	45,41
	3	0,702	0,093	49,17	49,73

La figura 1 muestra cualitativamente la decoloración que se alcanza al poner en contacto la disolución de azúcar crudo con el producto obtenido (Experimento 2). No se apreció turbidez aparente en la solución después de la filtración.

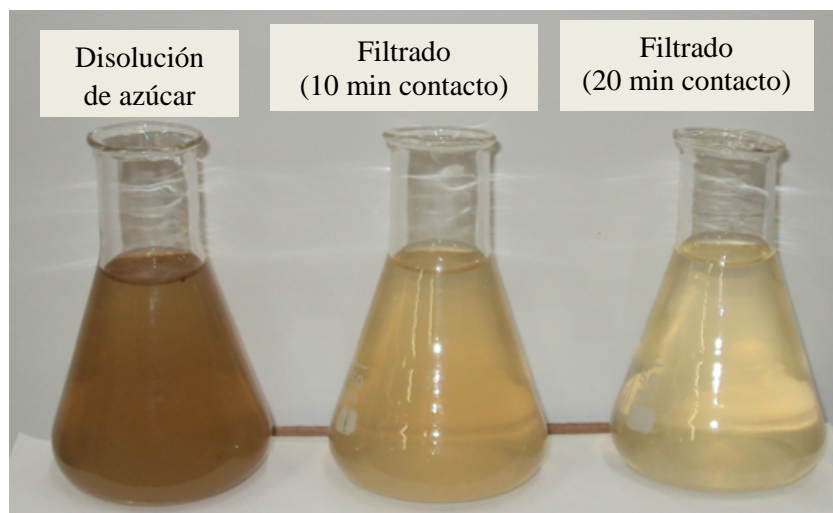


Figura 1. Decoloración de la disolución de azúcar crudo con el producto obtenido

4. CONCLUSIONES

1. El método desarrollado resultó apropiado para funcionalizar al bagazo con grupos intercambiadores amino terciario.
2. Al aumentar la relación molar celulosa/eterificante se consigue mejor sustitución del material con los grupos funcionales, lo cual se refleja en un incremento del por ciento de nitrógeno.
3. El grado de sustitución aumenta al incrementarse el tiempo de reacción de 30 a 60 min. Sin embargo, a los 120 min el valor decae.
4. En el material los grupos cargados se mantienen ionizados en el rango de pH entre 3-9, siendo éstas las mejores condiciones para su empleo.
5. El producto obtenido resultó efectivo para la remoción de color en jugo mezclado y en soluciones de azúcar crudo.

REFERENCIAS

- Adams, B. A., Holmes, E. L., Absorptive properties of synthetic resins., *J Soc. Chem Ind*, Vol. 54, 1935, pp. 1-6.
- Aksu, Z., Isoglu, A., Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution., *J Hazard Mater.*, Vol 137, 2006, pp. 418–430.
- Altundogan, HS; Arslan, NE; Tumen, F., Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid., *J Hazard Mater.* Vol. 149, 2007, pp. 432–439.
- Bushong, Compositions and processes for sugar treatment., U.S. Patent. 2011/0108021A1, May, 2011.

- Clarke, G., Removal of color, polysaccharides, phenolics and turbidity from sugar-containing solutions and derivated fibrous residues therefore., U.S. Patent. 5504196, April 2, 1996.
- Coca, M., García, MT., Mato, S., Carton, A; González, G., Evolution of colorants in sugarbeet juices during decolorization using styrenic resins., *J. Food Eng.*, Vol. 89, 2008, pp. 429–434.
- Davis, SB., The chemistry of colour removal: a processing perspective., *Proc. S. Afr. Sug. Technol*, Vol. 75, 2001, pp. 328-335.
- De Dardel, F. and Arden, T.V., Ion Exchangers, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A14, 5th Edition, 1989. pp. 404.
- Fechter, W. L., Kitching, S.M., Reimann, R. H., Ahmed, F. E., Jensen, C. R. C., Schorn, P. M. and Walthew, D. C., Direct production of white sugar and whitestrap molasses by applying membrane and ion-exchange technology in a cane sugar mill., *Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol*. Vol. 24, 2001, pp. 100-107.
- Godshall, M. A; B. Legendre, Phenolic content of maturing sugar cane, *Int. Sugar J.*, Vol. 90, No. 1069, 1988, pp.16-19.
- Gong R, Jin Y, Sun J, Zhong K. Preparation and utilization of rice straw bearing carboxyl groups for removal of basic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigm.*, 2008.
- Legendre, B. L.; Clarke, M. A.; Godshall, M. A.; Grisham, M. P., Developments in sugarcane agriculture that affect processing, *Zuckerindustrie*. Vol. 124, No. 2, 1999, pp. 120-125.
- Lois, J., Sistemas y equipos de desmedulado en la industria del, bagazo de la caña de azúcar. Editorial Científico Técnica, Ciudad de la Habana, 1882, pp. 15-17.
- Mersad, A., Lewandowski, R., Heyd, B., Decloux, M., Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis. *Int. Sugar J.*, Vol. 105 No. 1254, 2003, pp. 269-281.
- Monduí, R. Morales, S., Chanfón, J.M., Producción de crudo de bajo color en la Empresa Azucarera Boris Luis Santa Coloma., Informe final proyecto ICINAZ, 2008.
- Mudoga, HL., Yucel, H., Kincal, N.S., Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresour Technol*. Vol. 99, No, 9, 2008, pp. 3528-3533.
- Qureshi, K., Bhatti, I., Kazi, R., Ansari, A.K., Physical and Chemical Analysis of Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse and use for Sugar Decolorisation. *Int. J. of Chemical and Biological Engineering*, Vol. 1, No 3, 2008, pp. 144-148.
- Yu, S., Chou, C., Geng, Y., Ran, Y., A new cane bagasse based anion exchanger for sugar decolorization/clarification. *Int. Sugar J.*, Vol. 104, No 1243, 2002, pp. 313-320.