

ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LA INFLUENCIA DE LAS MICROONDAS EN LA HIDRÓLISIS ALCALINA DEL BAGAZO

PRELIMINARY STUDIES ON THE MICROWAVE TREATMENT ON THE ALKALINE HYDROLYSIS OF THE BAGASSE

Daisy Dopico^{1}, Yelenys Hernández¹, Eduardo Bordaño¹ y Vivian León¹*

*¹Instituto 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: Marzo 26, 2014; Revisado: Mayo 15, 2014; Aceptado: Julio 9, 2014

RESUMEN

La disminución de las reservas de combustibles fósiles y el deterioro del medio ambiente ha obligado a la búsqueda de nuevas alternativas dentro de las cuales la biomasa lignocelulósica (BCL) constituye una fuente segura e inagotable como base de la industria del futuro bajo el concepto de biorefinería. La BCL posee una estructura muy compleja donde sus componentes se encuentran fuertemente entrelazados por lo que su separación requiere varias etapas consumidoras de reactivos químicos y energía. Dentro de las nuevas tecnologías para la conversión de la BCL en productos de alto valor agregado se encuentra las microondas.

El objetivo de este trabajo ha sido explorar la influencia del tratamiento con microondas sobre la hidrólisis alcalina del bagazo para obtener pulpa de celulosa. El material de partida es bagazo prehidrolizado que se trata con diferentes concentraciones de hidróxido de sodio (14, 17, 20%) y tiempos de exposición a microondas (15, 30, 45 minutos). Se mantiene constante temperatura (88°C), tamaño de partículas, relación sólido-líquido y potencia de microondas. Se caracteriza la fase sólida mediante composición química y la fase líquida por el contenido de azúcares totales y recuperación de lignina. El valor más alto de celulosa 83,2% se obtiene con 20% de hidróxido de sodio, 30 minutos de exposición a microondas y 88 °C, el cual es comparable con los resultados obtenidos por métodos tradicionales a 160 °C.

Palabras clave: bagazo, microondas, celulosa, lignina, azúcares totales

Copyright © 2014. 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: Daisy Dopico, Email: daisy.dopico@icidcamy.azcuba.cu

ABSTRACT

The decrease of the fossil fuels stocks and environment deterioration have required the searching of renewable sources, among them, the lignocellulose biomass (LCB) constitutes a safe and inexhaustible alternative as the base for the future industry according to the modern concept of biorefinery. The LCB has a very complex structure where their components are strongly bonded, that is why their separation requires several stages of the consumption of chemical and energy. The microwave is one of the new technologies used for the conversion of the LCB into products of high added value. The objective of this paper has been to explore the influence of the treatment with microwaves on the hydrolyzed bagasse in order to get cellulose pulp. This material is treated with different concentrations of sodium hydroxide (14, 17 and 20 %) and microwaves exposure times (15, 30 and 45 minutes). The temperature (88 °C), the particle size, the solid to liquid ratio and the microwaves power are kept constants. The solid phase is characterized by means of its chemical composition, while the liquid phase is characterized by means of the contents of total sugars. The higher value of cellulose content (83.2 %) is obtained with 20 % of sodium hydroxide at 30 minutes of microwave exposition and 88 °C, which is comparable with the results obtained by the traditional pulping method at 160 °C.

Key words: bagasse, microwave, cellulose, lignin, total sugars

1. INTRODUCCIÓN

Las microondas son radiaciones electromagnéticas con un rango de frecuencias desde 300 hasta 300 GHz, con longitudes de onda de 1m a 1 mm Asikkala, (2008). La energía de las microondas es tan baja que solamente induce la rotación molecular. Las microondas no tienen efecto sobre los enlaces moleculares o nubes electrónicas como es el caso de las radiaciones electromagnéticas infrarrojas (IR) o de la región visible. La frecuencia utilizada en aplicaciones de calentamiento es generalmente 2 450 MHz y para aplicaciones industriales 915 MHz.

En las últimas décadas, se han desarrollado reactores de microondas especialmente para la química donde se puede ajustar y medir con precisión la presión, la temperatura y la potencia de calentamiento, por lo que los tratamientos con microondas han alcanzado un auge cada vez mayor Deshayes (1999); Larhed, (2002); Leadbeater (2006); Zhang (2010).

Se ha demostrado que las microondas aceleran las velocidades de reacción, e incrementan la selectividad y los rendimientos. Pero en muchas ocasiones es difícil explicar cómo se produce este efecto ya que depende del caso particular. Perreux (2001); Kuhnert (2002); Garbacia (2003); De la Hoz (2005). Una de las hipótesis que mejor lo describe es que durante los procesos convencionales el calentamiento se produce por transferencia de calor. Los tratamientos con microondas permiten reducir el consumo de energía porque los dipolos poseen tiempos de relajación grandes por lo que no tienen tiempo para orientarse y por tanto un cambio rápido del campo eléctrico

produce calor debido a que los dipolos se golpean entre sí cuando algunos se relajan y otros se excitan, esto se ilustra en la figura 1.

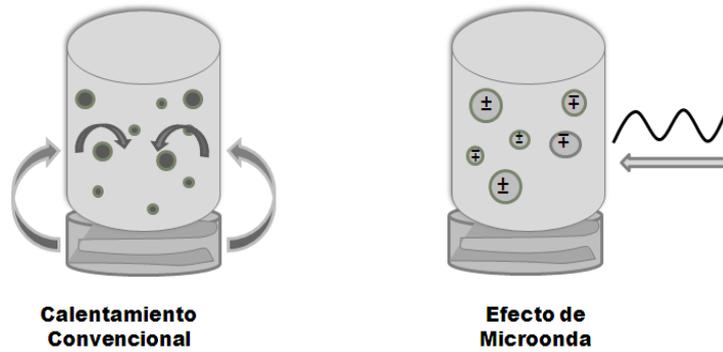


Figura 1. Esquema del calentamiento convencional y el tratamiento con microondas.

En el 2011, Chen y colaboradores reportaron que tratando el bagazo de caña de azúcar con microondas y temperaturas entre 170-190°C durante 5 y 10 minutos se puede lograr un material adecuado para la hidrólisis enzimática posterior, ya que se rompe la estructura cristalina de la celulosa, además cuando se añade ácido sulfúrico se remueven alrededor del 95 % de las hemicelulosas presentes en el bagazo. Resultados similares se reportan para diferentes materias primas: switchgrass por *Keshwani (2007)*; bagazo de sorgo dulce por *Bészedes (2011)*, y en pseudotallo de plátano por *Chittibabu (2011)*.

Un trabajo de *Ding (2012)* que tuvo como objetivo el uso de la cáscara de coco para la obtención de azúcares fermentables, reporta los resultados comparativos de procedimientos convencionales y con microondas. Los resultados demuestran que utilizando microondas en medio alcalino se obtiene un alto rendimiento de azúcares fermentables después del proceso de sacarificación enzimática. Las imágenes de microscopía muestran que durante el tratamiento con microondas se rompe la estructura del material, aumenta el área superficial interna y desaparece la estructura de la lignina, todo esto conduce a que las enzimas tengan mayor acceso al material y aumente el contenido final de azúcares reductores.

Otro trabajo publicado por *Segneanu y col (2011)*, en el cual se realizó un pretratamiento ácido combinado con irradiación por microonda a tres tipos de madera para demostrar que disminuyen los tiempos de reacción y que se mantiene un calentamiento uniforme en la mezcla de reacción. Los mejores rendimientos de azúcares (expresados como glucosa libre después de la hidrólisis) fueron obtenidos realizando el pretratamiento con microonda a las maderas suaves y hierbas a 140°C por 30 min y una concentración de H₂SO₄ de 0.82%, lo que demuestra que no es necesario utilizar altas concentraciones de ácido ni altas temperaturas. Las maderas suaves y otras plantas son más fáciles de hidrolizar que las duras.

El colectivo de autores no encontró ninguna referencia en la que se estudiara el tratamiento con microondas durante la hidrólisis alcalina del material lignocelulósico con el fin de obtener pulpa de celulosa, por tanto el objetivo de este trabajo es explorar la influencia del tratamiento con microondas sobre la hidrólisis alcalina del bagazo para obtener pulpa de celulosa con propiedades apropiadas para obtener derivados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El material de partida fue bagazo de caña de azúcar con 15 días de almacenamiento, proveniente de la Empresa Azucarera “Manuel Fajardo” de Mayabeque, que se caracterizó previamente y se desmeduló en suspensión. Posteriormente se realizó prehidrólisis acuosa en un digestor rotatorio de 18 L de capacidad a 180°C durante 1h. En el primer bloque de experimentos, el material se trató con diferentes concentraciones de hidróxido de sodio (14, 17, 20 %) y tiempos de exposición a microondas (15, 30, 45 minutos). Se mantuvo constante la temperatura (88°C), tamaño de partículas, relación sólido-líquido (1:10) y potencia de microondas (900 W). En el segundo bloque de experimentos se varió el tamaño de partículas y la potencia de microondas.

Los experimentos se realizaron por duplicado utilizando el equipamiento que se muestra en la figura 2. La mezcla reaccionante, preparada en un balón, se introduce en el horno de microondas que está equipado con control externo de temperatura y potencia. En la literatura, Segneanu (2011); Chen (2011) se reportan temperaturas superiores entre 120-190°C a tiempos de exposición entre 5 y 30 minutos. En este estudio se trabajó con temperaturas por debajo de las deseadas por limitaciones del equipo por lo que se ensayó con tiempos de exposición mayores a los reportados.

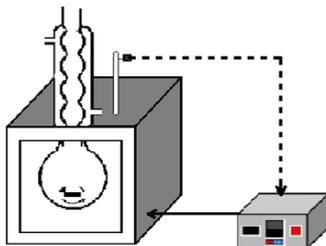


Figura 2. Esquema del equipamiento utilizado durante los experimentos

La fase sólida se caracterizó mediante composición de celulosa (Norma TAPPI) y la fase líquida por el contenido de azúcares totales según el método del ácido dinitrosalicílico (Miller, 1959).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra la composición del bagazo desmedulado y prehidrolizado usado durante la investigación.

Tabla 1. Composición de la materia prima

<i>Respuestas (%)</i>	<i>Bagazo desmedulado en suspensión</i>	<i>Bagazo desmedulado y prehidrolizado</i>	<i>Normas</i>
Pentosas	27,1	10,9	Norma TAPPI Standard T 223 os-71
Cenizas	1,9	1,2	Norma TAPPI Standard T 15 os-58
Celulosa	42,9	63,4	Norma TAPPI Standard T 17 wd-70 Cellulose in wood
Lignina	21,4	24,6	Norma TAPPI Standard T 222 om-88

Lo más significativo de estas características es que el contenido de pentosas en el bagazo prehidrolizado es superior a lo reportado en la literatura por Fernández (1986) y obtenido por García (2013) después de la prehidrólisis acuosa. Esto se pudiera explicar por el poco tiempo de almacenamiento del bagazo, por lo que para extraer mayor porcentaje de pentosas se deben usar condiciones experimentales más drásticas, como pudiera ser añadir en la prehidrólisis bajas concentraciones de ácidos minerales, que según Chen (2011) al añadir 0,8 % de ácido sulfúrico disminuye hasta un 95 % el contenido de hemicelulosas. Otra de las posibilidades es aumentar la temperatura de la prehidrólisis hasta 180°C como se ensayó en este trabajo, ya que con 170°C, que es la temperatura reportada para el bagazo, García (2013), los porcentos de pentosanos son superiores a 15. En la tabla 2 se reportan los resultados obtenidos en los experimentos realizados.

Tabla 2. Resultados obtenidos durante la hidrólisis alcalina asistida con microondas

<i>Experimento</i>	<i>% NaOH</i>	<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>% Celulosa</i>	<i>Azúcares totales (g/L)</i>
1	14	15	80,0	4,3
2	14	30	79,3	4,8
3	14	45	82,5	4,9
4	17	15	79,6	4,3
5	17	30	79,6	4,7
6	17	45	81,1	4,6
7	20	15	78,5	4,3
8	20	30	83,2	4,8
9	20	45	78,1	5,5
10 (No MW)	20	45	61,2	2,8

En este estudio preliminar se explora la influencia de las microondas sobre la hidrólisis alcalina del bagazo, reportándose los resultados iniciales obtenidos con el equipamiento disponible.

Según Sundquist, 2010 los procesos de hidrólisis de diferentes materiales lignocelulósicos para obtener pulpa de celulosa son altos consumidores de energía y reactivos químicos, por lo que se están investigando procesos menos energéticos y más amigables con el medio ambiente, como son los procesos organosolv y de explosión con vapor. En la introducción el autor hace referencia a que hasta el momento no se había hablado en la literatura sobre el uso de la microondas en la obtención de pulpa de celulosa, por lo que si los resultados de este trabajo son satisfactorios podría ser una nueva herramienta para disminuir el consumo de energía durante la obtención de pulpa.

Los resultados obtenidos (porcientos de celulosa tabla II) demuestran que la utilización de microondas permite disminuir el consumo de energía ya que comparando los experimentos 9 y 10, en los que solo se varía la irradiación con microondas, se puede observar la diferencia notable en cuanto a porcentaje de celulosa. Los valores de celulosa en los experimentos donde se utiliza irradiación son comparables con los obtenidos por Fernández (1986) para obtener pulpa papelera de bagazo con temperaturas superiores (160°C). Lo obtenido coincide con lo reportado por Ding (2012) para el pretratamiento

alcalino de cáscara de coco, aunque los objetivos de los trabajos son diferentes tienen en común eliminar la lignina presente para dejar la celulosa lo más pura posible.

Los autores suponen que el tratamiento alcalino asistido por microondas produce un mejor hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y una ruptura de la estructura de la lignina.

Los mejores resultados se obtienen con 20% de hidróxido de sodio, 30 minutos de exposición a las microondas y 88 °C de temperatura, donde el valor de celulosa es de 83,2%. La data indica que a valores superiores a 30 minutos de exposición a microondas comienza a degradarse la celulosa y esto se induce porque aumenta el contenido de azúcares reductores en el licor residual, por lo que para obtener pulpa de celulosa los tiempos de exposición no deben ser superiores a 30 minutos.

En la figura 3 se observa que variaciones en el tamaño de partículas (se ensayó con bagazo molido y sin moler) no influyen en el porcentaje de celulosa del producto obtenido. De manera similar ocurrió con las variaciones en la potencia de las microondas a 900 y 2450 W, donde no se encontraron diferencias significativas en los valores de celulosa obtenidos.

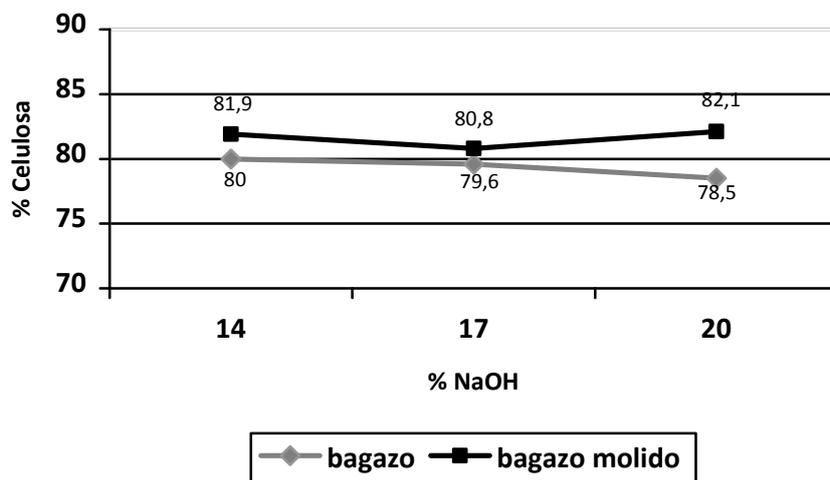


Figura 3. Relación entre los porcentos de Celulosa y reactivo químico a diferentes tamaño de partículas, manteniendo la potencia a 900 W

4. CONCLUSIONES

- Se demuestra que con el uso de las microondas se puede disminuir el consumo de energía durante la hidrólisis alcalina del bagazo de la caña de azúcar, ya que a iguales condiciones experimentales, donde solo se modifica la irradiación con microondas los porcentos de celulosa varían en 18 unidades.
- El porcentaje de celulosa mayor se obtiene con 20 % de NaOH, tiempo de exposición a microondas de 30 minutos y 88°C. Estos resultados son comparables cualitativamente con los obtenidos mediante pulpeo químico a 160 °C e igual porcentaje de reactivos químicos y tiempo.

AGRADECIMIENTOS

A María I. Céspedes, Amalia Cámara, Jorge Luis García. ICIDCA.

REFERENCIAS

- Asikkala, J. Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reactions. Academic dissertation to be presented, with the assent of the Faculty of Science of the University of Oulu. <http://herkules oulu.fi>, 2008.
- Beszédes, S., et al. Enhanced enzymatic saccharification of agrifood solid wastes by microwave pre-treatment., *J. Annals of Faculty engineering Hunedoara-International, Romania. Journal of Engineering, Tomo IX, Fasciculo 3, 2011, pp. 453-8*
- Chen, Wei-Hsin, Tu, Yi-Jian, Sheen, Heng-Kuang, Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy, Vol. 88, 2011, pp. 2726–2734.*
- Chittibabu, S., et al. Optimization of microwave assisted alkali pretreatment and enzymatic hydrolysis of Banana pseudostem for bioethanol production. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE Vol.6, 2011, pp. 67-71. IACSIT Press, Singapore.
- De la Hoz, A., Diaz-Ortiz A., Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects., *Chemical Society Reviews, Vol.34, No. 2, 2005, pp. 164.*
- Deshayes, S., et al., Microwave activation in phase transfers catalysis., *Tetrahedron Vol. 55, No. 36, 1999, pp. 10851.*
- Ding, T. Y., Hii, S. L., Ong, L.G.A., Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars., *BioResources, Vol. 7, No. 2, 2012, pp. 1540-1547.*
- Fernández, N., Blanqueo de pulpa química de bagazo. En: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar., *Manual La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar 1ra. Ed. La Habana, 1986, pp. 219.*
- Fernández, N., Producción de pulpa para disolver a partir del bagazo. En: Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. *Manual La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar 1ra. Ed. La Habana, 1986. pp. 212.*
- Garbacia, S., et al. Microwave-Assisted Ring-Closing Metathesis Revisited. On the Question of the Nonthermal Microwave Effect., *Journal of Organic Chemistry, Vol. 68, No 23, 2003, pp. 9136.*
- García, L., Bordallo, E., Dopico, D., Cordero, D., Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar., *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar, Vol. 47, No.1, Enero-Abril, 2013, pp. 57 – 63.*
- Keshwani, D.R., et al., Microwave Pretreatment of Switchgrass to Enhance Enzymatic Hydrolysis. Written for presentation at the ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE Minneapolis Convention Center Minneapolis, Minnesota 17 – 20, June 2007. <http://digitalcommons.unl.edu>
- Kuhnert, N., Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis - Are There Any Nonthermal Microwave Effects? *Angewandte Chemie International Edition, Vol. 41, No. 11, 2002, pp. 1863.*
- Larhed, M., Moberg, C., Hallberg, A., Microwave-Accelerated Homogeneous Catalysis in Organic Chemistry. *Accounts of Chemical Research, Vol. 35, No. 9, 2002, pp. 717.*

- Leadbeater, N.E., et al. Open-Vessel Microwave-Promoted Suzuki Reactions Using Low Levels of Palladium Catalyst: Optimization and Scale-Up., *Organic Process Research & Development*, Vol. 10, No. 4, 2006, pp. 833-837.
- Liu, J., et al. Microwave-assisted pretreatment of recalcitrant softwood in aqueous glycerol., *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 9355–9360.
- Miller, G.L., Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugars. *Analytical Chemistry*, Vol. 31, 1959, pp. 420-428.
- Norma TAPPI Standard T 15 os-58 Ash in pulp
- Norma TAPPI Standard T 17 wd-70 Cellulose in wood.
- Norma TAPPI Standard T 222 om-88 Acid Insoluble Lignin.
- Norma TAPPI Standard T 223 os-71 Pentosans in wood and pulp.
- Perreux, L., Loupy, A., A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations., *Tetrahedron*, Vol. 57, No. 45, 2001, pp. 9199.
- Segneanu, A., et al. Combined Microwave-Acid Pretreatment of the Biomass. www.intechopen.com revisado 14-2-12.
- Sundquist, A., and Rakkolainen, M., Wood pretreatment methods for chemical pulp or chemicals production - a general overview. *Chemicals and Materials from Biomass*. 1.11.2010 Online <http://www.noppa.tkk.fi> Consultado 28-2-11.
- Zhang, Z. H., and Zhao, Z. K., Microwave-Assisted Conversion of Lignocellulosic Biomass into Furans in Ionic Liquid. *Bioresource Technology*, Vol. 101, No. 3, 2010, pp. 1111-1114.