

EVALUACIÓN DEL PRETRATAMIENTO CON ÁCIDO DILUIDO DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APROVECHAMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE VAINILLINA

Ing. Loretta Brito Pérez, MSc. José Luis Laucericá Núñez, Dr.C. Luis García Plasencia

Universidad de Matanzas, Vía Blanca Km.3, Matanzas, Cuba.
loreta.brito@umcc.cu

Resumen

A partir de la lignina de los materiales lignocelulósicos se obtienen productos de alto valor agregado, la cual representa una importante alternativa que se debe tener en cuenta. Un residuo agroindustrial de gran interés es el bagazo de caña de azúcar proveniente de la industria azucarera, donde se generan cantidades de biomasa lignocelulósica que se puede emplear para la producción de vainillina. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar con ácido diluido para su aprovechamiento en la obtención de vainillina. Para el fraccionamiento del bagazo se realiza una etapa de pretratamiento con ácido sulfúrico diluido donde se evalúan las condiciones óptimas, mediante un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, donde se obtiene un sólido con un contenido de lignina de 40,21%. Se realiza además una etapa de deslignificación alcalina con hidróxido de sodio, donde se logra precipitar 14,52g de la lignina con un 93,69% de pureza. La producción de vainillina a partir de la lignina del bagazo de caña de azúcar se lleva a cabo mediante una reacción de oxidación a 180°C, la cual se identifica mediante espectroscopía Infrarroja.

Palabras claves: lignina, residuo agroindustrial, fraccionamiento del bagazo, caña de azúcar, vainillina, oxidación

Introducción

En la actualidad, se ha incrementado el uso de la biomasa, en particular la derivada de residuos agrícolas para la producción de combustibles y de otros productos químicos, convirtiéndose en uno de los puntos clave en el desarrollo sostenible. En Cuba, existe una gran cantidad de residuos lignocelulósicos agroindustriales, los cuales no se reutilizan en su totalidad y esto es un gran inconveniente sobre todo para la protección del medio ambiente (Cheng y Zhu, 2008).

Desarrollo

La lignocelulosa forma parte de la pared celular de las plantas. Es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis, con la formación anual de 10 - 50 billones de toneladas aproximadamente. Está constituida mayoritariamente por tres polímeros estructurales: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (Andriana y Tachibana, 2016).

La celulosa es un polímero de D-glucosa unida por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales llamadas microfibrillas, unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals intramoleculares, que forman una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Figura 1) Representa entre un 20 – 50% en peso seco de los materiales lignocelulósicos (Yu, *et al.*, 2017).

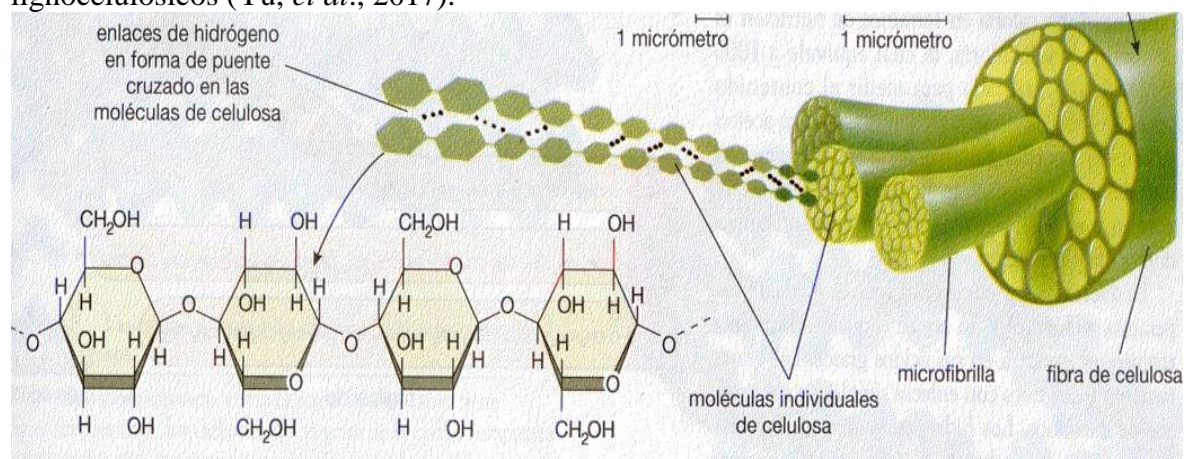


Figura 1. Estructura de la celulosa.

Fuente: Cobaleda, 2016.

Desde la producción más antigua de papel hasta la fecha, los usos de la celulosa han cambiado sustancialmente y generado tendencias mundiales debido a la escasez actual y

futura del petróleo. Actualmente, los usos de los materiales lignocelulósicos por el alto contenido de celulosa han cubierto básicamente los siguientes aspectos: la generación de biomateriales compuestos, materiales novedosos en base a celulosa y la generación de bioetanol (López, 2013)

Las hemicelulosas son un grupo de heteropolisacáridos constituidos por cadenas cortas y ramificadas de azúcares. Las mismas representan entre un 10 y un 45% en peso seco de los materiales lignocelulósicos (MLC). En estado natural se encuentra en forma amorfa con un grado de polimerización entre 200 y 300 (Girio, *et al*, 2010).

La lignina es el tercer biopolímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa y las hemicelulosas (Figura 2). Estas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido al alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente (Alonso, 2002).

La lignina se vende a la industria química para ser utilizada como reactivo para productos poliméricos. Por otro lado, en la degradación controlada de la lignina de desechos lignocelulósicos se generan compuestos aromáticos que pueden ser utilizados como materia prima en la producción de vainillina, carbón activado, ácido gálico, óleos y fenol (Trapero, 2013).

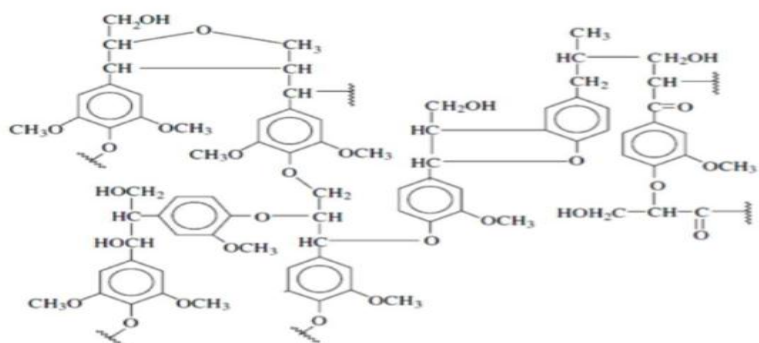


Figura 2. Estructura de la lignina

Fuente: Adler, 1977

La vainillina (4-hidroxí-3-metoxibenzaldehído) tiene estructura cristalina en forma de agujas finas de color blanco o amarillo pálido, con olor agradable y sabor a vainilla (Figura 3). Es muy soluble en etanol, cloroformo, éter, sulfuro de carbono, ácido acético glacial, piridina, aceites y soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos (Kumar, *et al.*, 2012). Se encuentra en la naturaleza en la *Vanilla planifolia*, aunque se puede encontrar en pequeñas cantidades en otras plantas como el tabaco. A pesar de que anualmente se producen más de 12 000 toneladas de este producto, solo el uno por ciento se obtiene de su fuente natural. En la actualidad, la producción por esta vía no satisface la demanda mundial por lo que se explotan mayormente las vías biotecnológicas como la síntesis microbiana a partir de estilbenos, lignina, eugenol y ácido ferúlico (Barghini, 2007).

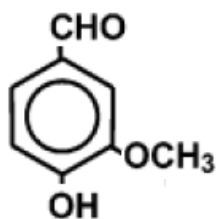


Figura 3. Estructura química de la vainillina.

Fuente: Elaboración propia.

Los métodos de síntesis han sido desarrollados para brindar a la vainillina un alto grado de pureza y disponibilidad con un costo más competitivo. La mayoría de la vainillina comercial es sintetizada a partir de guayacol, lignina proveniente de los licores residuales de las plantas procesadoras de papel y de la lignina de los materiales agroindustriales.

Uno de los métodos de obtención de vainillina puede ser a partir de la lignina presente en los residuales de la industria de la celulosa (Figura 4), donde un gran número de patentes describe varios procedimientos para los principales procesos continuos de hidrólisis y oxidación de pulpa de papel químicamente tratada, y también para los pasos de purificación necesarios para obtener vainillina de alto grado (Abarca y Blanco, 2005).

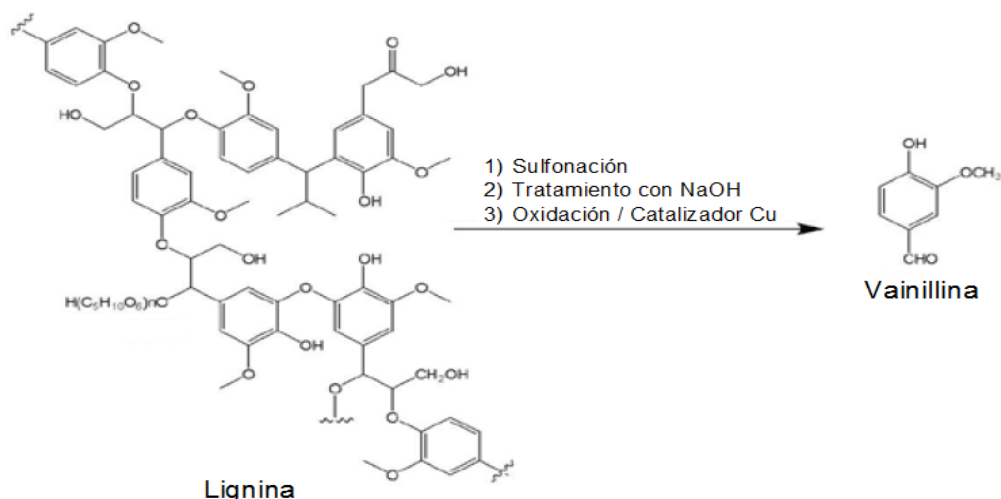


Figura 4. Proceso de obtención de vainillina a partir de lignina.

Fuente: Sustainable Energy Development, 2013.

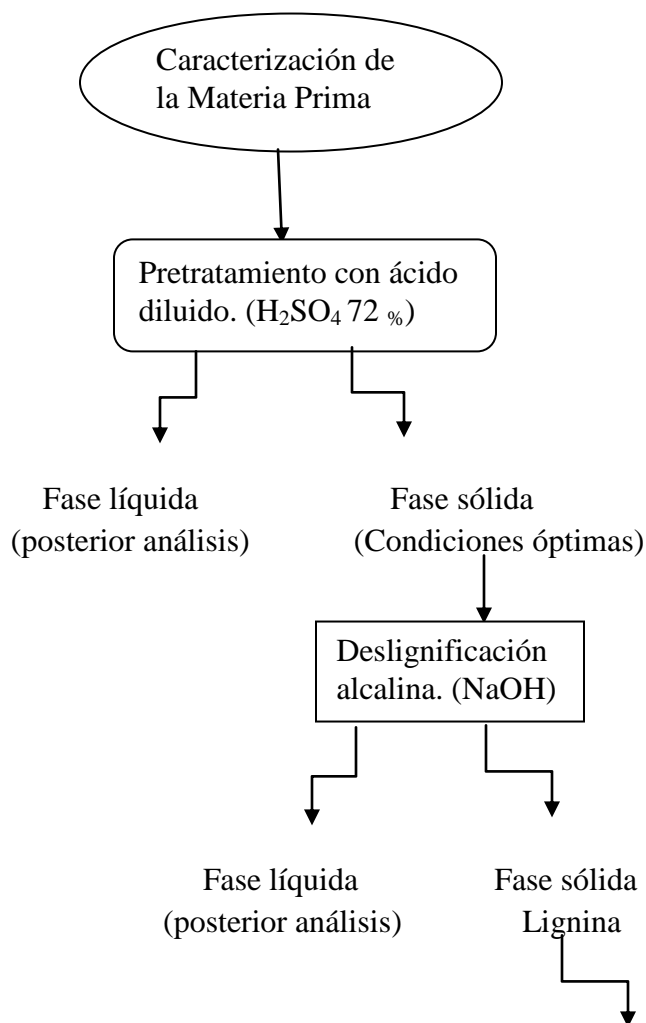
Los métodos de pretratamiento se utilizan para romper la estructura celular, incrementar la superficie accesible para las enzimas y eliminar la lignina. Han sido clasificados en cuatro grupos principales: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos (Sun y Cheng, 2002).

De los mayores atractivos que posee utilizar el bagazo de caña como materia prima para la obtención de la vainillina, es principalmente que los costos de recolección, molienda y

limpieza de las partículas de bagazo son cubiertos por el proceso de extracción de los jugos del tallo de la caña de azúcar de los ingenios azucareros (Deseano, *et al.*, 1990).

En los países subdesarrollados y en vías de desarrollo, estos residuos son comúnmente abandonados en vertederos o reducidos a cenizas, lo que provoca la contaminación del entorno. En Cuba, se usan como combustible solamente 130 000 toneladas de residuos agrícolas de la caña anualmente, lo que representa apenas del 5 al 6% del potencial disponible (León, *et al.*, 2013).

El proceso experimental se realizó en los laboratorios de química pertenecientes al Departamento de Química e Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Técnicas de la Universidad de Matanzas. Todas las técnicas se realizaron según los Procedimientos de Laboratorios Analíticos (LAP) y sus métodos de análisis normalizados de la biomasa, establecidos por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable del Departamento de Energía de los Estados Unidos (NREL) por sus siglas en inglés. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html.



Conclusiones

El tratamiento ácido seguido de una deslignificación alcalina permite separar parte de la lignina del bagazo de caña de azúcar, permitiendo el aprovechamiento del mismo para la obtención de vainillina, lo que confirma la total validez de la hipótesis. Mediante el diseño de experimento, se obtienen las condiciones óptimas de la etapa de pretratamiento con ácido diluido: 1,1% de ácido sulfúrico, 12,7% de materia prima para un tiempo de 15 minutos para obtener un contenido de lignina de 46,8%. El empleo del pretratamiento ácido garantiza la solubilización de las hemicelulosas, obteniéndose un sólido con: 40,21% de lignina; 57,86% de polisacárido difícilmente hidrolizable y 12,72% de polisacárido fácilmente hidrolizable.

La utilización del diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, demostró que sobre el contenido de lignina influye la concentración de materia prima y la concentración de ácido sulfúrico con un efecto positivo, para un valor de probabilidad de 0.0448 y 0.0231 respectivamente.

En la deslignificación alcalina, se logra precipitar 14,52g de lignina, donde se aísla el 48,62% de la lignina presente en el bagazo de caña de azúcar. La pureza de la lignina alcalina se logró demostrar mediante espectroscopía infrarroja (IR), por la presencia de bandas de absorción características de la lignina y un porcentaje de la lignina de Klason de 93,69%. Se obtuvo la vainillina con un alto grado de efectividad en la reacción demostrada mediante espectroscopía infrarroja (Figura 5).

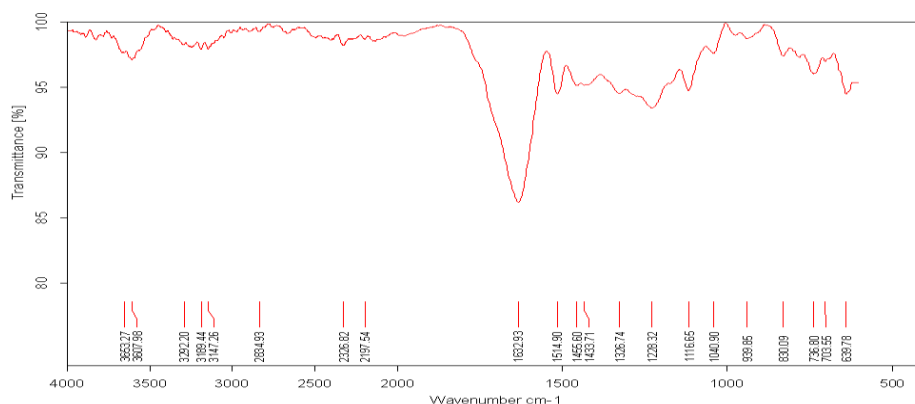


Figura 5. Espectro infrarrojo (IR) de la vainillina obtenida.

Fuente: Elaboración propia.

Bibliografía

ABARCA, R; BLANCO, M. *Obtención y caracterización de lignina y de vainillina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído) a partir de Tectona grandis L. f.* Universidad de Costa Rica 2005.

ADLER, E. *Lignin chemistry: past, present and futures.* Wood Sci. Technol.11, 1977, pp. 169-218.

ALONSO, M.V. “*Formulación y curado de resinas fenol – formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados*”. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. España 2002.

ANDRIANIA, A; TACHIBANA, S. *Lignocellulosic materials as solid support agents for Bjerkanderaadusta SM46 to enhance polycyclic aromatic hydrocarbon degradation on sea sand and sea water media.* Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 8, 2016, pp. 310–320.

BARGHINI, P; GIOIA, D; FAVA, F; RUZZI, M. *Vanillin production using metabolically engineered Escherichia coli under non-growing conditions.* Microb Cell Fact. (6):13, 2007.

COBALEDA, M. *La pared celular. Cusevi y Pemaco,* 2016. (consultada el 20 de febrero de 2018). Disponible en: www.fisicaquimicabioblog.blogspot.com/2016/01/la-pared-celular.html.

CHENG, S; ZHU, S. *Use of lignocellulosic materials for a sustainable chemical industry.* Bioresource Technology. 3, 2008, pp. 666-667.

DESEANO, D; RAMÍREZ, J; CEDEÑO, L; ROMERO, E. *Obtención de vainillina a partir del bagazo de caña de azúcar.* Tecnol. Ciencia Ed. 6(2), 1990, pp.32-38.

GIRIO, F.M; FONSECA, C; CARVALHERIO, F; DUARTE, L; MARQUES, S; BOGEL-LUKASIK, R. *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review.* Bioresource Technology. 101, 2010, pp. 4775-4800

KUMAR, R; SHARMA, P.K; MISHRA, S. *A Review on the Vanillin derivatives showing various Biological activities.* Int. J. Pharm Tech Res. 4(1), 2012, pp. 266 - 279.

LEÓN, T. S; DOPICO, D; TRIANA, O; MEDINA, M. *Paja de la caña de azúcar. Sus usos en la actualidad.* ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar, Vol. 47, No. 2, May.-Agos, 2013, PP. 13-22.

LÓPEZ, Y. *Propuesta y evaluación técnico – económica de un proceso de sacarificación de cascara de arroz para la producción de etanol*. Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Matanzas. Cuba. 2013.

Sustainable Energy Development. Biomass as Energy Source. Vol. 3, 2013, pp.141.

SUN, Y; CHENG, J. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technology. 83, 2002, pp 1–11.

TRAPERO, Y.M. *Farmacocinética y toxicología del 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído (vainillina) en modelos in vivo*. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias de la Salud. Universidad de Oriente. Cuba, 2013.

YU, J; PATERSON, N; BLAMEY, J; MILLAN, M. *Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass*. Fuel. 191, 2017, pp 140–149.