

Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana

Joelmy Zara¹, Francisco Yegres², Nataly Vargas³, Saira Morales³, Liz Cubillan⁴, Patricia Navas², María Márquez-Riquel¹

¹Laboratorio de Química Orgánica, Universidad Nacional Experimental de la Fuerza Armada, Falcón-Sede Coro, ²Laboratorio de Apoyo Docente Santa Ana y ³Centro de Investigaciones Tecnológicas, Coro-Falcón, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda,

⁴Laboratorio de Infrarrojo del Centro de Química en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas Dpto. Capital
Venezuela

ma.marquezr04@gmail.com

Recibido 13/06/2017- Aceptado 31/08/2017

Resumen

Los productos forestales no madereros pueden recolectarse en forma silvestre o producirse en plantaciones forestales o sistemas agroforestales. El bagazo de caña de azúcar es un residuo en gran cantidad que se genera en la mayoría de las centrales azucareras del país, del cual una parte es enviada para ser utilizado como abono en el área agrícola, y otra es incinerada generando cantidades de dióxido de carbono y otros agentes que afectan el ambiente. El objetivo del trabajo es el empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña de azúcar proveniente de la Sierra Falconiana en la determinación de sus propiedades fisicoquímicas, para lo cual se siguieron las metodologías propuestas en las diferentes normas de análisis de materia vegetal. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del bagazo de caña de azúcar (BC) presentando pH de $6,65 \pm 0,03$, humedad $76,70 \pm 0,66\%$, cenizas $1,37 \pm 0,182\%$, celulosa total $67,77 \pm 1,146\%$ y lignina $58,91 \pm 0,886\%$, frente al control celulosa comercial (CC) que presentó pH $7,35 \pm 0,03$, humedad $2,22 \pm 0,732\%$, cenizas $0,55 \pm 0,184\%$, celulosa total $78,62 \pm 3,607\%$. Asimismo las muestras se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (FT-IR-ATR) a través de las bandas vibracionales de los enlaces O-H, C-H, C=O, -CH₂-, C-O-C provenientes de los grupos piranósicos y glucosídicos característicos de los sacáridos. Se concluye que el bagazo empleado cumple con las características necesarias para la producción de materiales semisintéticos en el aprovechamiento de este residuo agroindustrial de la sierra falconiana.

Palabras Clave: Bagazo de caña de azúcar, agroindustrial, sierra falconiana, FT-IR-ATR.

Infrared Spectroscopy (FT-IR-ATR) as a tool for the characterization of cane bagasse from the Falconian Sierra

Abstract

Non-timber forest products can be harvested wild or produced in forest plantations or agro forestry systems. Sugar cane bagasse is a large quantity of waste that is generated in most of the country's sugar mills, one part of which is sent to be used as fertilizer in the agricultural area, and another is incinerated generating quantities of Carbon and other agents that affect the environment. The objective of the work is the Use of Infrared Spectroscopy (FT-IR-ATR) as a tool for the characterization of sugarcane bagasse from the Falconian Sierra in the determination of its physico-chemical properties, for which the methodologies proposed in the different standards of analysis of plant matter were followed. The physicochemical properties of sugarcane bagasse (BC) were determined as pH of 6.65 ± 0.03 , humidity $76.70 \pm 0.66\%$, ash $1.37 \pm 0.182\%$, total cellulose $67.77 \pm 1.146\%$ and lignin $58.91 \pm 0.866\%$, versus commercial cellulose control (CC) having pH 7.35 ± 0.03 , humidity $2.22 \pm 0.732\%$, ash $0.55 \pm 0.184\%$, total cellulose $78.62 \pm 3,607\%$. Furthermore, the samples, were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR-ATR) through the vibration bands of the O-H, C-H, C=O, -CH₂-, C-O-C bonds originating from the pyranosic and glycosidic groups characteristic of the saccharides. It is concluded that the bagasse used meets the characteristics necessary for the production of semi synthetic materials in the use of this agro industrial residue of the Falconian highlands.

Keywords: Sugarcane bagasse, agroforestry, Falconian Sierra, FT-IR-ATR.

Introducción

De acuerdo con la Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), los productos forestales no madereros (PFNM) son bienes de origen biológico, distintos de la madera, derivados del bosque, de otras áreas forestales y de los árboles fuera de los bosques [1]. Los PFNM pueden recolectarse en forma silvestre o producirse en plantaciones forestales o sistemas agroforestales. Estos productos, en su gran mayoría de origen vegetal, son utilizados como alimentos y aditivos alimentarios (semillas comestibles, hongos, frutos, condimentos, aromatizantes), fibras, instrumentos o utensilios, resinas, gomas, y otros usados con fines medicinales, cosméticos o culturales [1,2].

Con una combinación adecuada de fibras vegetales no maderables es posible producir pulpa celulósica de calidad, pero para ello es necesario conocer sus características fisicoquímicas. Entre las ventajas que presentan frente a las fibras maderables está un menor consumo de reactivos y de energía, además de producir menos residuos tóxicos durante su tratamiento [2]. El bagazo de caña de azúcar es un residuo en gran cantidad que se genera en la mayoría de las centrales azucareras del país, de los cuales una parte es enviada para ser

utilizado como abono en el área agrícola, y otra es incinerada generando cantidades de dióxido de carbono y otros agentes que afectan el ambiente [3]. Este residuo es rico en celulosa polímero natural que está constituido principalmente por glucosa, por lo que, el bagazo de caña de azúcar se ha empleado principalmente en la producción de papel. Cuba es uno de los productores de material celulósico obtenido de este residuo agroindustrial para la fabricación de papel, sin embargo, el uso que se le ha destinado a dicho material para otros fines es muy escaso. Por lo tanto la caracterización de este material es indispensable para destinar la obtención de esta fibra a otros usos [4].

Existen muchas técnicas de análisis de azúcares. La espectroscopia infrarroja media (MIR) puede ser utilizada para medir los modos fundamentales de vibración de los grupos funcionales sin embargo existe el problema de la fuerte absorción de los rayos MIR por el agua presente en los alimentos. Por lo tanto, el infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) combinada con la Reflectancia Total Atenuada (ATR) ha sido una técnica espectroscópica ampliamente usada como herramienta para el estudio de azúcares [5].

El bagazo de caña de azúcar es una fibra ligno-celulósica muy versátil, puesto que la proporción de sus poros y el tamaño de su fibra hacen adecuado su procesamiento para la extracción de los diferentes tipos de celulosa (alfa, beta y gamma) que en este se encuentran. Es por ello que este trabajo pretendió caracterizar el desecho antes mencionado por diferentes métodos y ensayos químicos como: determinación de cenizas, pH, celulosa total, humedad, lignina, y FT-IR-ATR.

Materiales y métodos

Toma de muestras

El bagazo de caña de azúcar (BC) se obtuvo en la población de Curimagua en la Sierra de Falcón ubicada en Latitud 11°10'31"N, Longitud 69°49'20"W en el municipio Petit del estado Falcón Venezuela. Celulosa Control (CC) marca Sigma 99,9% de pureza.

Tratamiento de la muestra

Las muestras de bagazo de caña de azúcar fueron molidas en molino marca Vencedora® Maqtron posteriormente se lavó con abundante agua y se le aplicó un secado solar por un periodo de 3 días para garantizar el retiro de toda el agua absorbida por el mismo. La muestra fue tratada con solución de hidróxido de sodio (NaOH) 17,5%p/v en agitador orbital marca Innova 2100 a 250 rpm por 24 horas para garantizar homogeneidad y luego se realizaron lavados sucesivos con agua destilada hasta diluir el contenido de NaOH. Finalmente se neutralizó con solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 17,5% v/v se empleó un pHmetro marca WalkLab a un rango de pH 7 ± 0,5 para medir el pH presente en la solución para remover la lignina presente en el BC.

Propiedades fisicoquímicas

Se determinó la humedad siguiendo la metodología de la Norma COVENIN 1156-79 [6]. Asimismo para las cenizas se siguió lo establecido en la norma COVENIN 1646-80 [7]. La grasa se determinó usando la Norma COVENIN 3218-96 [8]. Se determinó celulosa total en el bagazo de caña siguiendo lo establecido en la Norma AOAC 973.18 [9]. La determinación de lignina se realizó según la Norma TAPPI T 222-om-88 [10]. Al bagazo de caña de azúcar se le determinó el pH usando el método estipulado en la Norma COVENIN 1315-79 [11].

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada

Para los análisis de Infrarrojo en ATR (Reflectancia Total Atenuada) se utilizó el equipo Nicolet Is10 modelo Thermo Fisher Scientific, La toma de los datos se realizó con una escala de absorbancia desde 4000 hasta 600 cm^{-1} con 4 cm^{-1} , con una resolución de 64 scans, y una ganancia de 8 y velocidad óptica de 0,4747. Utilizando el accesorio Thermo ITR ZnSe. Antes de las lecturas de la muestra se acondicionó el equipo tomando el aire como referencia antes de la recolección de cada espectro de la muestra (background). Las muestras se colocaron directamente sobre el cristal de ZnSe. Las muestras de bagazo de caña y su control fueron colocadas en la celda de ATR sin ninguna preparación ni dilución, se utilizó para procesar los espectros el programa OMNIC. Los análisis se realizaron por duplicado.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del bagazo de caña de azúcar que presentó un valor de pH ligeramente ácido de 6,65. Este resultado se debe a la cantidad de iones hidrogeno en la solución provenientes de la celulosa, la cual se encuentra presente en gran cantidad en el bagazo de caña de azúcar. Se presume que el valor es proporcional al suelo donde fue cultivado de acuerdo a los minerales presentes los que le dan estas características particulares al bagazo de caña de azúcar venezolano. Este resultado es comparable con el de Mayea *et al.* [12], en el cual para un bagazo de caña cultivado en Cuba obtuvo un valor de pH entre 6 a 6,3 y puede decirse que este es ligeramente ácido de acuerdo a las proporciones de nutrientes presentes en el suelo como se mencionó anteriormente. Así mismo se, demostró que el pH del suelo igual a 4,7 le otorgó al bagazo de caña cultivado en suelo mexicano la acidez característica del bagazo siendo el pH de 5,8 [13].

El bagazo de caña de azúcar presentó una humedad real propia de 76,70% el cual se puede comparar a los valores de humedad comprendidos para este desecho agroindustrial obtenidos previamente [14], que demostraron una absorción de humedad de 78% teniendo así que el bagazo de caña de azúcar puede absorber humedad del ambiente y suelo generando la cantidad de agua requerida para su crecimiento por el proceso de fotosíntesis. De igual forma en este trabajo se indica que luego de ser procesado industrialmente este desecho puede perder humedad hasta alcanzar un 2% en contenido de agua de acuerdo al tipo de secado al que sea sometido este sustrato.

El contenido de cenizas para el bagazo de caña fue de 1,39% valor aceptable debido al contenido de compuestos inorgánicos presentes en el bagazo de caña y a su composición química. Este valor es además comparable con los valores obtenidos por Prado-Martínez *et al.* [4], que establece un rango de cenizas de 1,39%, similar al encontrado en esta investigación. Por otra parte el contenido de grasa presente en el bagazo de caña en base seca cumple con lo establecido en la Norma COVENIN [7].

En otro contexto el porcentaje de lignina extraído del bagazo de caña fue de 58,91% teniendo en consideración que el mismo fue sometido a un tratamiento alcalino por 24 horas garantizando la remoción de lignina de la estructura del bagazo de caña. En este sentido cumple con el margen establecido por Cruz [15], el cual establece que los materiales vegetales lignocelulósicos tratados de forma alcalina presentan un porcentaje de lignina alcalina (Kraft) entre 50-75%. Estos son identificados como un líquido residual negro donde se encuentra la lignina y la solución de hidróxido de sodio en la mezcla siendo, la misma separada por neutralización y vaporización de la solución. Según Gao *et al.* [16], el aplicar pretratamiento alcalino permite la remoción de lignina presente en el material como forma de acondicionarlo para un posterior uso.

El bagazo de caña de azúcar estudiado presentó una cantidad de celulosa total de 67,77% valor aproximado en comparación a Abdullah *et al.* [17], de 58,7%. El resultado obtenido es debido al tratamiento aplicado al desecho, ya que la concentración de celulosa se incrementa por el tratamiento alcalino en la remoción de lignina [16]. Por otra parte Salgado *et al.* [18] propone que la cantidad de celulosa presente en el bagazo de caña de azúcar dependerá directamente de la proporción de envejecimiento que esté presente, en otras palabras mientras más madura sea la cosecha, la caña de azúcar presentará mayor cantidad de celulosa en su estructura química. Esto es debido a que mayor el tiempo de cultivo estos compuestos tienden a sufrir un proceso de oxidación el cual disminuye de manera considerable la presencia de compuestos azucarados en la caña y repercute de igual forma en la presencia de celulosa y lignina en el desecho.

Tabla 1. Caracterización Físicoquímica del Bagazo de Caña

Propiedades	Valor Obtenido	Celulosa Control	Referencia
pH	6,653±0,031	7,3567±0,025	*(11)
Humedad (%)	76,708±0,657	2,222±0,732	*(6)
Cenizas (%)	1,385±0,182	0,5453±0,184	*(7)
Celulosa total (%)	67,773±1,146	78,6244±3,607	*** (17)
Grasa (%)	8,27±0,620	ND	*(8)
Lignina (%)	58,913±0,886	ND	** (10)

Se presentan promedios de n=3 y desviación estándar. ND: No Detectada. Referencias: Normas *COVENIN y **TAPPI, *** Abdullah *et al.*, (17).

La Figura 1 muestra el espectro FTIR-ATR del bagazo de caña (BC) en el infrarrojo medio en la zona vibracional de 4000 a 600 cm^{-1} , con el que se puede comparar con la celulosa control (CC) ya que presentan picos semejantes. Se aprecia uno con marcada intensidad a 3326 cm^{-1} referente a la vibración por tensión y estiramiento del grupo hidroxilo $-\text{OH}$ presente en los sacáridos [2, 5, 18, 22], seguido por dos picos a 2922 y 2854 cm^{-1} particulares del estiramiento del enlace C-H [2, 21, 22]. A 1714 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento C=O, seguido de una vibración por flexión del enlace $-\text{OH}$ se sugiere que fue por absorción de agua a 1646 cm^{-1} [2, 23].

Mientras que las bandas 1365, 1328 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace $-\text{CH}_3$ [24], a 1227, 1159 y 1028 cm^{-1} se observan vibraciones del enlace C-O-C, C-OH y C-4-OH pertenecientes a la celulosa, al anillo β -glucopiranososa de celulosa [5, 19, 21, 24] característicos de los azúcares piranósicos. Finalmente se ven dos picos entre 800 – 900 cm^{-1} que representan la vibración del enlace CH_2OH [5], mientras que a 897 cm^{-1} y 837 cm^{-1} se aprecia el estiramiento del enlace C-O-S posible después del proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico (H_2SO_4) [2, 24]. Por lo que se puede decir que el bagazo de caña en estudio presenta las bandas vibracionales que concuerdan con los azúcares como celulosa.

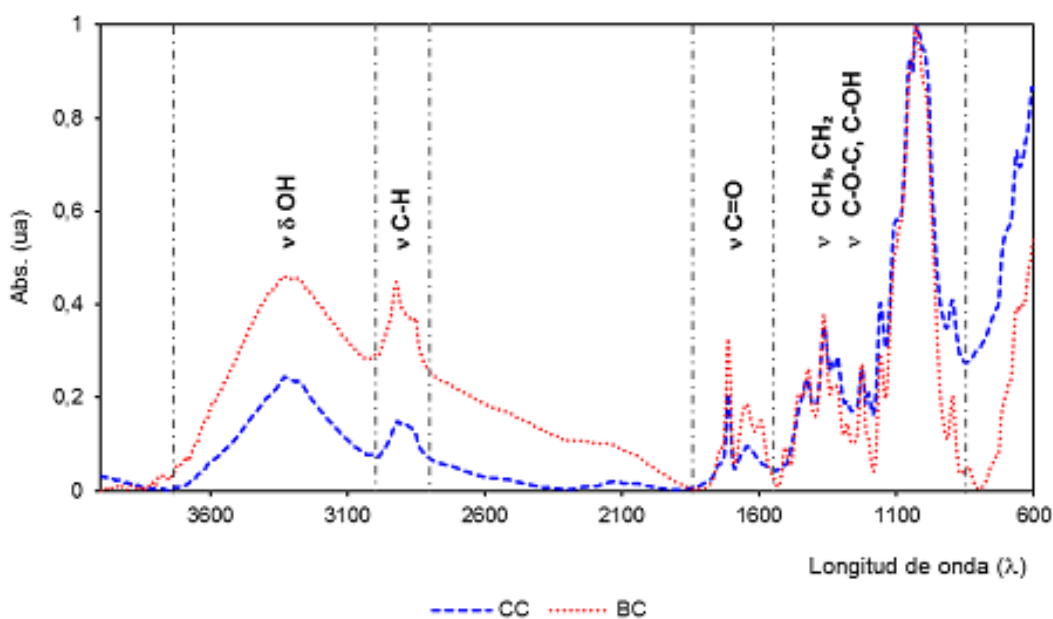


Figura 1. Espectro FT-IR-ATR del Bagazo de Caña de azúcar (BC) y la Celulosa Control (CC). Se indican las zonas vibracionales de los grupos funcionales presentes de interés OH, C-H, C=O, CH₃, CH₂, C-O-C, C-OH

Conclusiones

En la caracterización del bagazo de caña de azúcar frente a la celulosa control se pudo observar que los parámetros fisicoquímicos tienen gran similitud en sus valores de pH, humedad, cenizas y celulosa total, así como el contenido de lignina y grasas. En cuanto al FT-IR-ATR este análisis presentó bandas vibracionales características de los azúcares por lo que

hacen del desecho agroindustrial usado una materia prima ideal para posterior uso. La espectroscopia infrarroja (FT-IR-ATR) es una herramienta que permite caracterizar al bagazo de caña estructuralmente de forma fácil y rápida.

Agradecimientos

Los autores agradecen al personal del LIADSA-UNEFM, al personal del CITEC-UNEFM y al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) de la unidad de servicios de infrarrojo, centro de química (PAS).

Referencias

1. **FAO** Productos Forestales no Madereros [<http://www.fao.org/forestry/nwfp/6388/es/2014>] [updated 17/01/2014].
2. **María L** (2014) Obtención de celulosa a partir de residuos agroindustriales de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.). México: Universidad Popular de la Chontalpa.
3. **Rafael M** (2006) Bagazo de Caña de Azúcar para la Producción de Celulosa y Paneles Aglomerados: Realidad y Perspectiva. Quivican.
4. **Prado-Martínez M, Anzaldo-Hernández J, Becerra-Aguilar B, Palacios-Juárez H, Vargas-Radillo JdJ, Rentería-Urquiza M** (2012) Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta. *Madera y bosques* 18(3):37-51.
5. **Kanou M, Kameoka T, Suehara K-i, Hashimoto A** (2017) Mid-infrared spectroscopic analysis of saccharides in aqueous solutions with sodium chloride. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 81(4):735-42.
6. **1156-79 C. COVENIN 1156-79** Alimentos para animales. Determinación de humedad. In: sencamer, editor. <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/normas/1156-79.pdf>1979.
7. **1646-80 C. COVENIN 1646-80** Carbón. Determinación de cenizas. In: sencamer, editor. <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/normas/1646-80.pdf>1980.
8. **3218-96 C. COVENIN 3218-96** Alimentos. Determinación de la grasa libre. In: sencamer, editor. <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/normas/3218-96.pdf>1996.
9. **973.18. A. AOAC 973.18** Fibre (Acid detergent) and lignin (H₂SO₄) in animal feed. p. 37.
10. 88 TT--o. Norma TAPPI 00895 T-222-om88 acid-insoluble lignin in Wood and pulp. 1988.
11. **1315-79 C. COVENIN 1315-79** Alimentos. Determinación del pH. (Acidez Iónica). In: sencamer, editor. <http://www.sencamer.gob.ve/sencamer/normas/1315-79.pdf>1979.
12. **Mayea S, Carone MN, Boado I, Silveira E, Soria M, Morales Y, Valiño A** (1998) La Habana: Microbiología Agropecuaria Tomos I y II
13. **García-Torres R, Rios-Leal E, Martínez-Toledo A, Ramos-Morales FR, Cruz-Sanchez JS, Cuevas-Díaz MdC** (2011) Uso de cachaza y bagazo de caña de azúcar en la remoción de hidrocarburos en suelo contaminado. *Revista internacional de contaminación ambiental* 27(1):31-9.
14. **Sera E, Robles-Austriaco L, Pama R** (2012) Natural fibers as reinforcement. *Journal of ferrocement* 20(2):109-24.
15. **Cruz M** (2002) Caracterización fisicoquímica, fisiológica y funcional de residuos fibrosos de cáscara de maracuyá (*Pasiflora edulis*). México: Facultad de Ingeniería Química Universidad Autónoma de Yucatán p156.
16. **Gao Y, Xu J, Zhang Y, Yu Q, Yuan Z, Liu Y** (2013) Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology* 144:396-400.

17. **Abdullah N, Ejaz N, Abdullah M, Un Nisa A, Firdous S** (2006) Lignocellulosic degradation in solid-state fermentation of sugar cane bagasse by *Termitomyces* sp. *Micología Aplicada Internacional* 18(2).
18. **Salgado-Delgado R, Coria-Cortés L, García-Hernández E, Galarza ZV, Rubio-Rosas E, Crispín-Espino I** (2010) Elaboración de materiales reforzados con carácter biodegradable a partir de polietileno de baja densidad y bagazo de caña modificado. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 11(7):520-31.
19. **Sun J, Sun X, Zhao H, Sun R** (2004) Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability* 84(2):331-9.
20. **Rangel-Vázquez NA, Salgado-Delgado R, García-Hernández E, Mendoza-Martínez AM** (2009) Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). *Journal of the Mexican Chemical Society* 53(4):248-52.
21. **Viloria PR, Marfisi S, Rondón PO, Rojas B** (2014) Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (*Musa sapientum*). Síntesis de celulosa microcristalina. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 14:15:6.
22. **Asfanis NI, Prokshin GF, Lichutina TF, Guskova MA, Vishnyakova AP, Surkhov DA, Derkacheva O Yu** (2007) Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: A Fourier IR study. *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials* 80(10):1695-8.
23. **Morán JI, Alvarez VA, Cyras VP, Vázquez A** (2008) Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15(1):149-59.
24. **Mendoza Ricardo DW** (2011) Metodología para la caracterización termo-mecánica de películas plásticas biodegradables. *Prospect* 9(1):46-51.



ISSN 1666-7948

www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar

Revista *QuímicaViva*

Número 3, año 16, diciembre 2017

quimicaviva@qb.fcen.uba.ar