

Estudio preliminar de la ozonificación de la hemicelulosa y celulosa del meollo

I. REINALDO, B. SLUTZKY Y R. LÓPEZ

*Dpto. de Fermentaciones, Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
La Habana, Cuba*

Recibido: 30 de noviembre de 1979

Recibido: 29 de febrero de 1981

ABSTRACT. In this paper we present the variations suffered by chemical composition of the cellulose and hemicellulose from pith isolated by nitric sosa technique. These materials were ozonized during different times at 30°C y 40°C. Cellulose consumption by cellulolytic bacteria was determined.

RESUMEN. En este trabajo se presentan las variaciones producidas en la composición química, DP, grupos reductores finales, número de carboxilos de la celulosa y hemicelulosa del meollo separados por la técnica nítrico-sosa, al ser ozonificadas durante diferentes tiempos a 30°C y 40°C. Se realizó el crecimiento de la bacteria celulolítica en zaranda sobre la celulosa ozonificada a 30°C durante diferentes tiempos determinándose el consumo de sólido.

INTRODUCCION

El ozono ha sido utilizado en el tratamiento de maderas y pulpas con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y aumentar su resistencia y rendimiento (*Soteland, 1968*) aunque se han encontrado dificultades en lo referente a brillantez e inversión de color. Sin embargo, no existen en la literatura referencias sobre el tratamiento de bagazo y meollo con el objetivo de aumentar su biodegradabilidad.

Es conocido que el ozono reacciona con los compuestos orgánicos y en particular con los polisacáridos incrementándose el número de grupos carboxílicos y carbonilos, así como el índice de peróxido (*Criegee, 1949, 1953, 1954*). El ozono ataca con gran rapidez los dobles enlaces alifáticos y aromáticos, lo cual ha sido planteado con anterioridad por *Soteland, (1968, 1971, 1973)*; *Tischenko, (1959)* *Schuerch, (1963)*; *Osawa, (1963)* y *Katai, (1966)*.

MATERIALES Y METODOS

La ozonificación se realizó en un reactor de aproximadamente un litro de capacidad a 30 y 40°C con un flujo de 15 l/horas de ozono. Se han utilizado distintos métodos para determinar las variaciones que experimentan la celulosa y hemicelulosa del bagazo durante el proceso de la ozonificación.

La materia prima utilizada fue tratada con ácido nítrico al 30% en una relación 1:10, agitándose durante 45-60 minutos.

Filtrándose al vacío para extraer todo el ácido y lavando bien con agua destilada aproximadamente 10-15 l, hasta que el filtrado sea líquido lo más claro posible.

Se trasvasa la torta contenida en el filtro a un beaker de 5 l y se le agrega solución de sosa al 1% en una relación 1:9 agitándose durante 60 minutos, después de lo cual se filtra al vacío para extraerle toda la sosa. Luego se lava con agua destilada, aproximadamente 10-15 l, hasta que el filtrado presente color verde claro, eliminando de esta forma la lignina que contiene el bagazo.

La torta así formada se trasvasa a un beaker, y se le agrega solución de sosa al 6% en una relación 1:7, calentando en un termostato durante 60 minutos a una temperatura de 70-75°C, tratando de mantener la torta contenida en el beaker con la mayor agitación posible.

Posteriormente se filtra al vacío para extraer todo el líquido posible, el cual se neutraliza y centrifuga a una velocidad de 5000 rpm durante 45-60 minutos, lográndose separar del líquido un material rico en hemicelulosa el cual se seca en estufa al vacío a 60°C. La torta se lava con aproximadamente 15 l de agua destilada, con lo que se obtiene un material de color amarillo rico en celulosa, secándose posteriormente en una estufa a 90-95°C.

RESULTADOS

Finalmente se obtiene una celulosa cuya composición y propiedades fueron:

Celulosa	80—81%	81.2—82.3%
Hemicelulosa	12.6—13%	10.9—11.3%
Lignina	6.1—6.7%	6.9—7%
Grado de polimerización	818—813	1145—1150
Número de cobre	1.2—1.1	1.2—1.2
Número de carboxilo	1.1—1.0	1.0—1.0

Y una hemicelulosa cuya composición fue:

Hemicelulosa	69—69.1%
Número de cobre	1.0 —1.0
Número de carboxilo	1.53—1.54

Las técnicas utilizadas fueron:

Pentosanos por el método de H. L. Jones

Celulosa gravimétrica por el método de Crampton y Mainard

Lignina por el método gravimétrico de Klason

Grado de polimerización por el método de cuprietilendiamina TAPPI No. 206.

Número de cobre por el método Hägglund utilizando sulfato cérico.

Número de carboxilo por valoración y alcalimétrica.

Además, algunas muestras fermentadas con bacterias celulolíticas en zaranda durante 72 horas para determinar el sólido consumido por la bacteria, o sea su biodegradabilidad.

DISCUSION

La Fig. 1 muestra la variación del contenido de hemicelulosa en la celulosa y la hemicelulosa obtenidos por la técnica de nítrico sosa. Se aprecia claramente que la disminución del contenido de hemicelulosa en ambos materiales no es casi detectable hasta las 6 horas y sólo a las 17 horas por la muestra ozonificadas a 30°C se observó una disminución de la hemicelulosa en la celulosa. Desde el punto de vista práctico, los tratamientos de ozonificación para obtener un material biodegradable por

bacterias celulolíticas se desarrollarán hasta tiempos de 4-6 horas por lo que la hemicelulosa prácticamente no demuestra disminución de importancia.

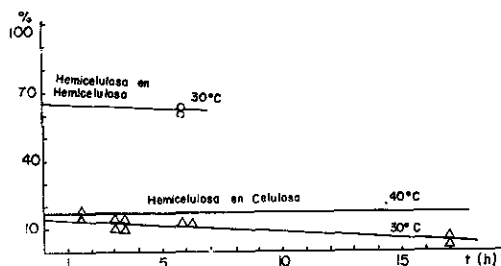


Fig. 1. Concentración de hemicelulosa durante la ozonificación de la hemicelulosa y la celulosa del bagazo

En la Fig. 2 se muestra la variación del número de carboxilo y carbonilo en la hemicelulosa obtenida por la técnica nítrico sosa cuando es ozonificada. Es evidente que a las 6 horas el número de carboxilo no había experimentado ningún cambio apreciable y que el número de cobre, indicativo de los grupos carbonilos, aumenta ligeramente con el tiempo. El aumento de los grupos carbonilos ya había sido señalado en la literatura para los polisacáridos en general.

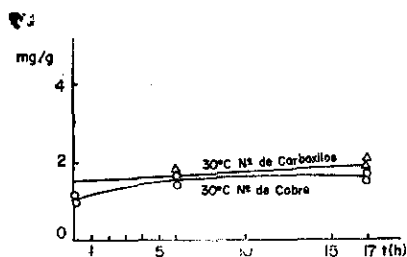


Fig. 2. Hemicelulosa ozonificada a diferentes tiempos

En la Fig. 3 se muestra la variación del número de carboxilo y carbonilo en la celulosa obtenida. Se observa de nuevo que el número de carboxilo, indicativo de grupos ácidos, no aumenta apreciablemente, mientras que el número de cobre sí aumenta grandemente con el tiempo de ozonificación, ocurriendo el mayor cambio con las muestras ozonificadas a 40° C. Esto se corresponde con la disminución del grado de polimerización de esta celulosa en las mismas condiciones según se muestra en la Fig. 4. En ella se muestra la ozonificación de dos celulosas obtenidas por la misma técnica pero con distinto grado de polimerización inicial, lo que podría corresponder a que la técnica nítrico sosa fue más energética en un caso que en otro. Es evidente que la celulosa B con menor grado de polimerización inicial sufrió a las 6 horas y 30° C una disminución mayor en el grado de polimerización (47%) que la celulosa A con mayor grado de polimerización inicial siendo su variación 21%.

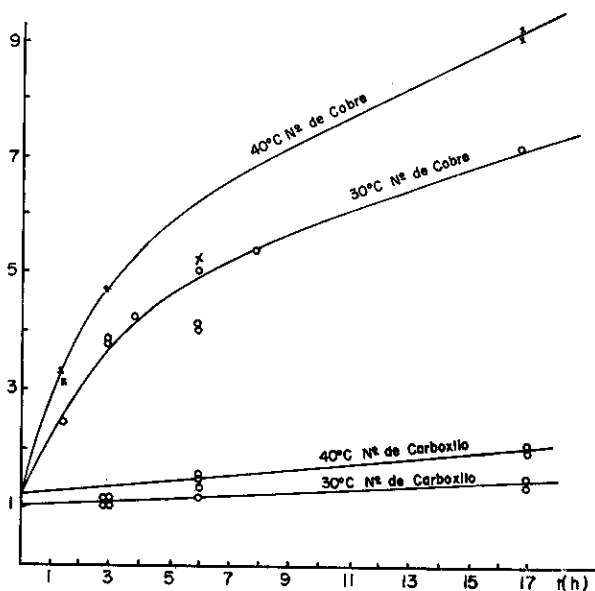


Fig. 3. Celulosa ozonificada

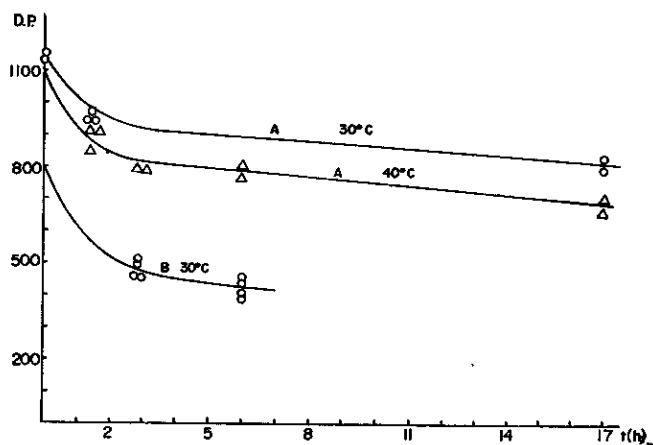


Fig. 4. Variación del grado de polimerización de la celulosa ozonificada

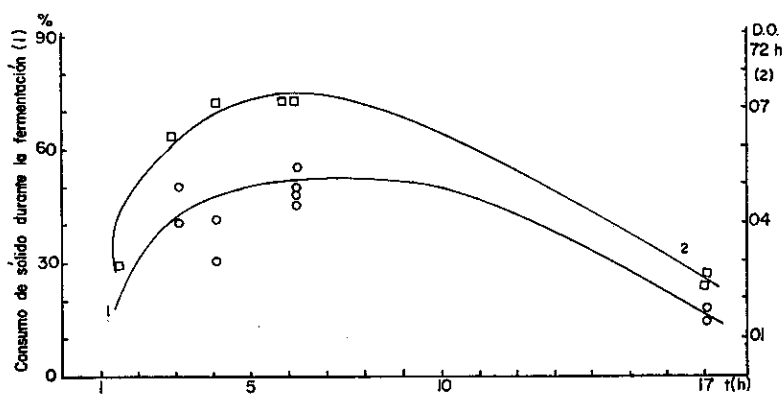


Fig. 5. Fermentación de la celulosa ozonificada

Se observa que a mayor temperatura (40°C) la disminución en el grado de polimerización es mayor correspondiendo esto con un mayor valor en el número de cobre.

La Fig. 5 muestra los valores de la celulosa B consumida por la bacteria celulolítica, cuando la celulosa fue sometida a distintos tiempos de ozonificación a 30°C, al mismo tiempo muestra las densidades ópticas a 600 nm alcanzadas a las 72 horas en los erlenmeyers con tubos laterales colocados en las zarandas a 60 golpes por minutos y 33-34°C. Todas las muestras fueron colocadas al mismo tiempo en la zaranda por lo que estos resultados tienen valor comparativo. Los consumos de sólidos han sido del 50% aunque las densidades ópticas no han sido muy altas, pues en zaranda es usual que haya poca aereación. Se aprecia de la figura que los tiempos de ozonificación deben estar alrededor de las 6 horas, aunque no se dispone de resultados entre 6 y 17 horas, pero tiempos superiores a 6 horas no parecen resultar convenientes desde el punto de vista económico, además, que de la Fig. 1 se observa que la hemicelulosa se descompone a partir de este tiempo. De la Fig. 4 se observa que a partir de tiempos de 6 horas el grado de polimerización no experimenta grandes cambios, aunque de la Fig. 3 se aprecia que el número de cobre sigue aumentando, parece por tanto, que el grado de polimerización representa más adecuadamente las características del material desde el punto de vista de su conveniencia como sustrato para bacterias celulolíticas, aunque esto es válido hasta aproximadamente 6 horas, pues después de este tiempo sigue disminuyendo el grado de polimerización, aumentando el número de carbonilo, pero la fermentación lejos de aumentar disminuye, señalando esto que la explicación del fenómeno es más compleja y requiere mayor estudio en la zona de 6 a 17 horas.

La Fig. 6 muestra la variación en el contenido de azúcares en la hemicelulosa después de ser ozonificada durante 6 y 17 horas a 30°C, con una posterior prehidrólisis con ácido sulfúrico 0.56 N a 80°C durante 30, 90, 120 minutos. Se aprecia claramente el aumento en el contenido de estos azúcares al aumentar el tiempo de ozonificación y de prehidrólisis. Obteniéndose un valor de la pendiente de 1.2×10^{-3} minutos⁻¹ y 1.7×10^{-3} minutos⁻¹ para las hemicelulosas ozonificadas a 6 y 17 horas respectivamente, lo que demuestra el aumento de la formación de azúcares reductores al aumentar el tiempo de ozonificación,

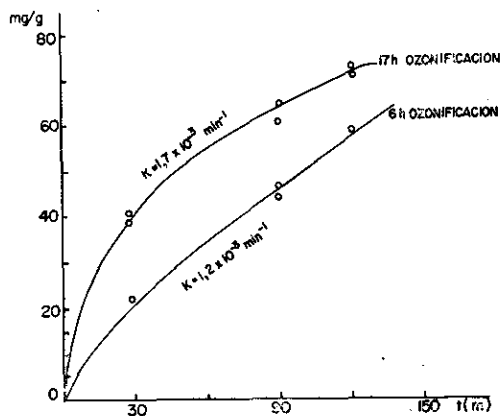


Fig. 6. Variación del contenido de azúcares en la hemielulosa ozonificada durante la prehidrólisis con H_2SO_4 0.56 N

De las Figs. 7 y 8 se observa que las 17 horas de ozonificación aparecen después de las correspondientes prehidrólisis todos los compuestos en todos los tiempos de prehidrólisis, no sucediendo lo mismo en la celulosa ozonificada 6 horas, pues se observa que a los 30 minutos de prehidrólisis aparecen sólo xilosa y mayor proporción de arabinosa. Esto podría ser un índice de que la ozonificación ataca los enlaces internos.

Se realizaron algunas experiencias en celulosa ozonificada y sin ozonificar con borohidruro de sodio, obteniéndose los resultados siguientes: La celulosa original que presentó un número de cobre de 1.2, siendo posteriormente ozonificada dando un número de cobre 4.04 y luego reducida con borohidruro de sodio, obteniéndose una disminución notable en el número de cobre hasta un valor de 0.88.

CONCLUSIONES

El contenido de hemielulosa se mantiene prácticamente constante en el rango de tiempo de ozonificación estudiada, disminuyendo después a las 6 horas, por lo que el proceso de ozonificación no ejerce mucha influencia sobre dicho material biodegradable por las bacterias celulolíticas.

El número de carboxilo en ambos materiales no parece tener gran importancia pues permanece prácticamente constante en ambos materiales.

El grado de polimerización parece representar las características del material desde el punto de vista de su conveniencia como sustrato, pues a medida que disminuye el grado de polimerización aumenta la biodegradabilidad del sólido, y después de las 6 horas ambos no variaron apreciablemente. La fermentación disminuye a pesar del aumento de número de carboxilo. No obstante, entendemos que debemos realizar estudios del grado de cristalinidad, los cuales podrían aportar más información en este sentido.

El tratamiento con ozono aumenta el ataque a los enlaces internos en la molécula de hemicelulosa al aumentar el tiempo de ozonificación.

HEMICELULOSA OZONIFICADA 6h 30°C
PREHIDROLISIS H_2SO_4 0.56N

120 min

90 min

30 min

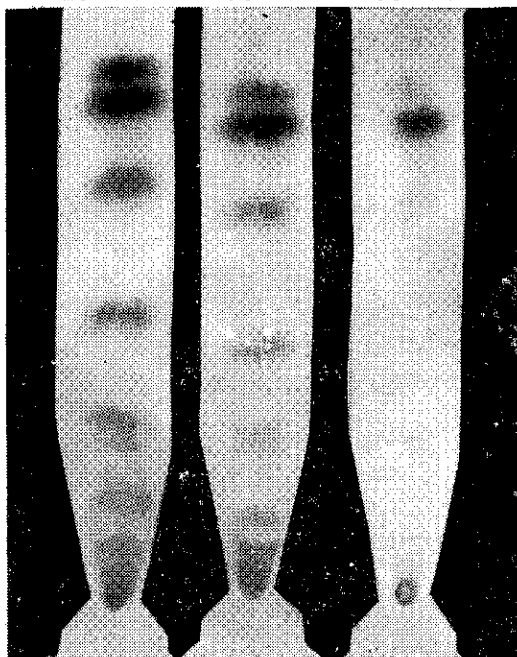


Fig. 7.

HEMICELULOSA OZONIFICADA 17h 30°C
PREHIDROLISIS H_2SO_4 0.56N

120 min 90 min 30 min

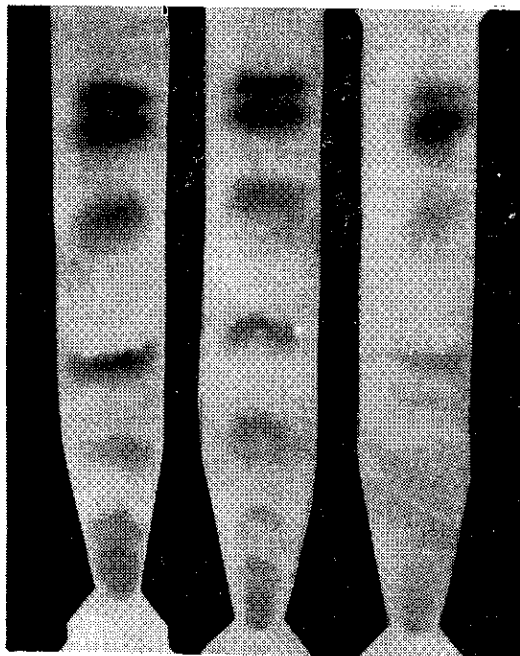


Fig. 8.

RECONOCIMIENTOS

Debemos dejar constancia de nuestro reconocimiento al esfuerzo de las compañeras O. Correa, B. Aguila y M. Carrera del Dpto. de Análisis por la realización de los análisis y la cooperación de la compañera C. Alvarez del Dpto. de Cinética Química por la ozonificación de las muestras.

REFERENCIAS

CRIEGEE R. ANN. 6, 583, 1953.

CRIEGEE R. ANN. 9, 564, 1949.

CRIEGEE R. *Chem. Ber* 87, 766, 1954.

KATAI A. Y SCHUERCH C. *J. Polym. Sci. Part A* 4, 2683, 1966.

OSAWA Z. *Tappi* 46, 2, 1963.

SCHUERCH C. *J. Polym. Sci. Part C* 79, 1963.

SOTELAND N. Y KRINGSTAD K. *Norsk Skogind.* 22, 2, 46, 1968.

SOTELAND N. The effect of ozone on some properties of groundwoods of four species Part I and II. Meddelelse NR 246, 1968.

SOTELAND N. *Norsk Skogindustri* 25 Nr. 35, 161, 1971.

SOTELAND N. *Norsk Skogindustri* 27 Nr. 55, 135, 1973.

TISCHENKO D. *J. Appl. Chem.* 32, 716, 1959.