

ESTUDIO DEL AISLAMIENTO DE LA CELULOSA DE BAGAZO POR RMN ¹³C EN FASE SOLIDA

RACITFLAV G. ZHBANKOV*, ROLAND E. TEEIAER**, ALFREDO SOCARRAS***
Y FRANCISCO SAAVEDRA***

- * INSTITUTO DE FISICA DE LA A. C. DE BIELORRUSIA. URSS
- ** INSTITUTO DE QUIMICA Y FISICA BIOLOGICA DE LA A. C. DE ESTONIA, URSS
- *** UNIDAD DE INVESTIGACION-PRODUCCION DE LA CELULOSA DEL BAGAZO CUBA-9

Resumen

Se estudian por el método RMN ¹³C de alta resolución en fase sólida las posibles transformaciones estructurales de la celulosa durante su aislamiento, mediante la separación de sus acompañantes más importantes como la lignina y las hemicelulosas, empleando los procesos de cocción al sulfato y una secuencia de blanqueo cloro-extracción alcalina-hipoclorito. Asimismo se analizan las particularidades espectrales de la fracción microcristalina de bagazo y de las hemicelulosas presentes en el mismo.

Se concluye que tanto el efecto mecánico que se realiza sobre el tallo de la caña de azúcar durante la separación del bagazo, como los procesos químicos a que es sometido éste para el aislamiento de la celulosa, no provocan cambios conformacionales en las macromoléculas de esta última.

Abstract

By the method of MNR ¹³C of high resolution in solid phase, there were studied the possible structural transformations of cellulose during its isolation from its most important companions, such as lignine and hemicelluloses, employing the process of sulphate cooking and bleaching sequence chlorine-alkali-extraction hypochlorite.

By the same way there were analyzed spectral particularities of microcrystalline fraction of bagasse and hemicelluloses presented there.

In conclusion, the mechanical effect, produced on the stalk of sugar cane during the separation from bagasse, and chemical process for cellulose isolation don't provoke any conformational change in macromolecules of the last.

Introducción

El método de RMN ¹³C de alta resolución en fase sólida es una técnica de gran selectividad para el estudio de la estructura física de la celulosa y sus derivados^{1,2}. La principal particularidad de este método es su posibilidad de analizar selectivamente las transformaciones conformacionales y químicas de los fragmentos estructurales de las macromoléculas en sus átomos de carbono por separado. Esto posee un gran significado científico y práctico para el esclarecimiento de la selectividad y regu-

laridad con que ocurren los más disímiles procesos de modificación de la estructura física de la celulosa, tanto durante su biosíntesis y aislamiento, como en la obtención de sus derivados químicos.

Teniendo en consideración esto, resulta de interés el estudio de las posibles transformaciones estructurales de la celulosa durante su aislamiento del bagazo, mediante la separación de sus acompañantes más importantes como la lignina y las hemicelulosas.

Materiales y métodos

Para alcanzar el objetivo propuesto se estudió la siguiente serie de muestras: tallo de la caña de azúcar, bagazo integral (residuo integral de la caña de azúcar después de la extracción de su jugo azucarado por molienda y lavado con agua fría), pulpa para disolver de bagazo (PPD) obtenida por el método prehidrólisis-sulfato y blanqueada por la secuencia cloro-extracción alcalina-hipoclorito, celulosa microcristalina (celulosa de bagazo hidrolizada hasta *GP limite* mediante tratamiento con solución de HCl 1 N a temperatura de ebullición durante 2 h), arabino-xilano-glucano (fracción de hemicelulosa extraída del bagazo con solución de KOH al 16 % y precipitada por neutralización en ácido acético).

Para el estudio estructural se empleó el método de RMN¹³C de alta resolución en fase sólida. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro SJR-200 (Brüker) a la frecuencia de 50,3 MHz en un campo de 4,7 T de un imán superconductor con la utilización de la crosspolarización de los protones y giro bajo ángulo mágico. Para acelerar el registro de las señales se empleó un esquema de impulsos. Se utilizó un sistema perfeccionado de giro de la muestra bajo ángulo mágico (54,7°) empleando cojinetes de aire. Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón en relación al tetrametilsilano.

Discusión de los resultados

Las principales características de las muestras investigadas se dan en el texto y en los espectros RMN¹³C de la Figura 1.

De la comparación de los espectros presentados en la figura se observa que las líneas fundamentales en el espectro de RMN¹³C del bagazo integral de la caña de azúcar, que aparecen a 105,0; 88,5; 83,7; 74,5; 72,5; 64,5 ppm, están determinadas por las señales de los átomos de carbono de la celulosa y las hemicelulosas, y que además el principal aporte a la intensidad de las señales a 105,0 y 72,5 ppm es de los átomos C₍₁₎ y C₍₂₎, C₍₃₎, C₍₅₎ (sin una asignación específica) de la macromolécula de celulosa respectivamente.

En lo que se refiere a las señales a 88,5 y 83,7 ppm, se debe considerar que ellos pertenecen exclusivamente a los átomos de carbono de la celulosa, pues como se

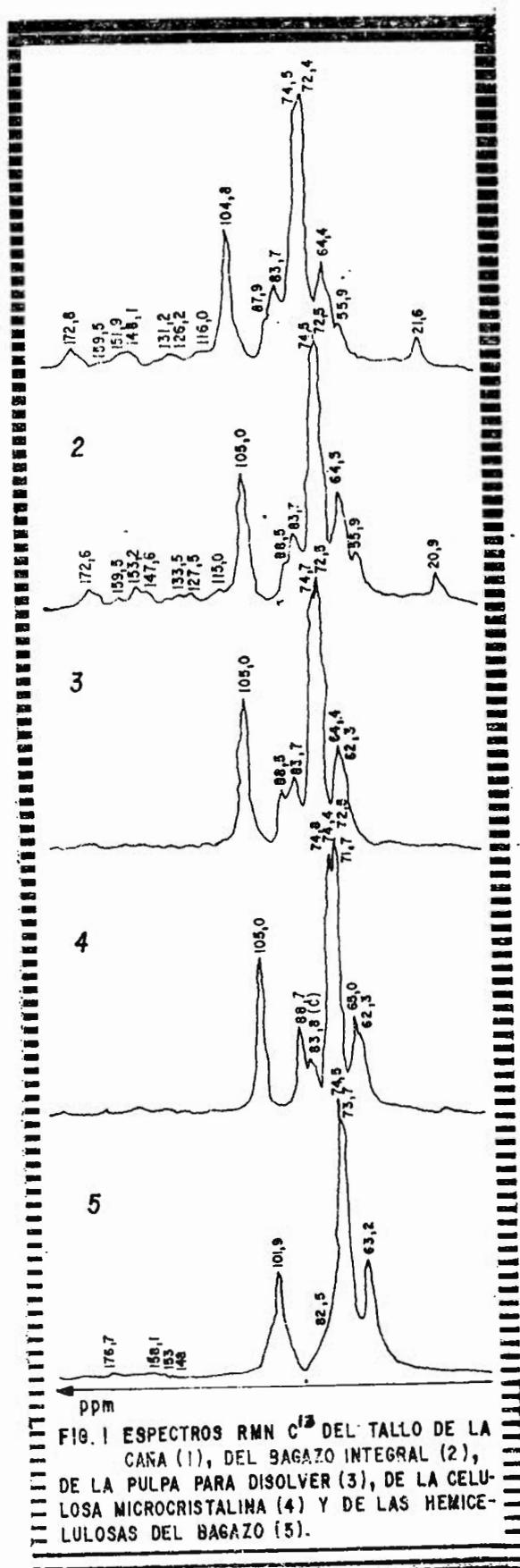


FIG. 1 ESPECTROS RMN ¹³C DEL TALLO DE LA CAÑA (1), DEL BAGAZO INTEGRAL (2), DE LA PULPA PARA DISOLVER (3), DE LA CELULOSA MICROCRISTALINA (4) Y DE LAS HEMICELULOSAS DEL BAGAZO (5).

puede observar del espectro de las hemicelulosas sus carbonos no resuenan en este rango de frecuencias. Estas señales fueron asignadas al átomo de carbono en posición 4^{1,7,8}. Es conocido, que por el desordenamiento de la estructura física de la celulosa ocurre el incremento de la intensidad de la señal a 83,7 ppm con una simultánea disminución de la señal a 88,5 ppm¹. Estos cambios fueron relacionados con el desplazamiento diamagnético de la señal del átomo C₍₄₎ a consecuencia del acercamiento de los átomos de oxígeno O₍₄₎ y O₍₆₎. Esto último confirma las transformaciones conformacionales de los grupos hidroximetilos.

Al compararse los espectros de las muestras de tallo y bagazo de la caña de azúcar se puede apreciar que no existen diferencias sustanciales en cuanto a la posición e intensidad de las señales correspondientes a los átomos de carbono de la celulosa, por lo que se puede afirmar que ésta no ha sufrido transformaciones conformacionales producto de la acción mecánica a que es sometido el tallo durante la molida.

Como se debía esperar, el espectro de la celulosa (PPD) se caracteriza por la ausencia de las señales de los átomos de carbono de la lignina (señales en el rango 110-160 ppm y a 56 ppm). Como se puede observar de los espectros, durante la extracción de la lignina y las hemicelulosas por los procesos de cocción y blanqueo no ocurren desplazamientos sustanciales de las señales correspondientes a los átomos de carbono de la celulosa. Esto último permite suponer que la estructura conformacional molecular de la celulosa se mantiene después de estos tratamientos.

Después del aislamiento de la celulosa la posición de las señales a 105 (C₁), 74,5 y 72,5 (C₂, C₃, C₅) y 64,5 (C₆) ppm se conservan. Sin embargo, simultáneamente ocurre un incremento de la intensidad de la señal a 88,5 ppm y una reducción a 82,5 ppm.

Precisamente tales variaciones son específicas para el espectro RMN ¹³C de la PPD debido al incremento del nivel estructural de organización motivado por la separación de sus acompañantes (lignina y hemicelulosas) que poseen una estructura amorfa.

De estos resultados podemos llegar a la conclusión siguiente: durante el proceso de separación de las hemicelulosas y la lignina ocurre el ordenamiento de la estructura física de la celulosa. De esta manera se pueden separar dos niveles de formación de las zonas ordenadas de la celulosa del bagazo. La primera, formada en el proceso de biosíntesis; la segunda, durante la separación de las hemicelulosas y la lignina.

Un incremento más significativo de la cristalinidad (ordenamiento) se observa en el espectro RMN ¹³C de la muestra de celulosa microcristalina de bagazo, donde mediante hidrólisis ácida se ha eliminado la fracción menos ordenada de su estructura supromolecular. Las variaciones que sufre el espectro se hacen más evidentes en la reducción sustancial que sufre la señal a 83,8 ppm asignada al átomo C₄ perteneciente a las zonas amorfas de la estructura de la celulosa, así como una mejor definición de sus señales en general.

Se puede afirmar que el espectro posee todas las características de la fracción microcristalina de la celulosa de madera^{2,7}.

Conclusiones

La acción mecánica de la molida del tallo de la caña de azúcar no provoca transformaciones conformacionales de la celulosa presente en el residuo ligno-celulósico (bagazo) de este proceso.

Se postula la existencia de dos niveles de formación de las zonas ordenadas de la celulosa del bagazo: durante el proceso de biosíntesis y por separación de las hemicelulosas y la lignina.

Bibliografía

1. Teeiaer, R. E., Zhabankov, R. G., Shipina, O. G. y otros. *Revista de espectroscopia aplicada*, T. 45, No. 4, pag. 535-554, 1986.
2. Zhabankov, R. G., Kozlov, P. V. Física de la celulosa y sus derivados, Minsk, Ed. Ciencia y Técnica, pag 296, 1983.
3. Rogovin, Z. A. Química de la celulosa. Moscú, Ed. Química, pag 520, 1972.
4. Popov, V. P., Zhabankov, R. G. La conformación de los azúcares. Métodos físicos de investigación. Minsk, Ed. Ciencia y Técnica, pag 212, 1975.
5. Zhabankov, R. G., Marupov, R., Ivanova, N. V. Espectroscopia del algodón. Moscú, Ed. Ciencia y Técnica, pag 248, 1976.
6. Popov, V. P., Zhabankov, R. G. Las Interacciones inter e intramoleculares en los carbohidratos. Minsk, Ed. Ciencia y Técnica, pag 357, 1988.

7. Teeiaer, R. E., Lippmaa, E. T., Zbankov, R. G. y otros. *Polímeros (vysoko. soeg.)*, T. 26, No. 11, pag 841-844, 1984.

8. Lippmaa, E. T., Teeiaer, R. E., Zbankov, R. G. y otros. Resúmenes de la 5ta. Conferencia de toda la Unión Soviética acerca de la química y física de la celulosa, Tashkent, pag 3-4, 1982.

NUEVA TECNOLOGIA DE REFINACION DE CERA

En el ICIDCA se realizarán las investigaciones demostrativas de la tecnología de refinación de cera cruda de cachaza en la planta piloto de refinación de cera de caña que fue instalada recientemente.

Se evalúa una columna de extracción pre-surizada de platos vibratorios de 85 mm de diámetro para la separación de la cera dura de la fracción resinosa con etanol absoluto. Dicho grupo fue diseñado por especialistas del Instituto de los Procesos Químicos de la Academia de Ciencias de Praga y del ICIDCA.

Los resultados de estas pruebas permitirán además de evaluar la calidad de los productos con los usuarios, precisar los datos que se requieren para el proyecto de una planta comercial de producción de cera refinada, aceite y resinas.

PURIFICACION DE CARBON ACTIVADO

Se concluyeron las tareas para el desarrollo de una tecnología de purificación del carbón activado de bagazo, la cual se comprobó con éxito a nivel de planta piloto en una instalación de la R.P. de Polonia. Gracias al empleo de esta tecnología se reduce en 6% el contenido de cenizas y se aumenta en 15% la capacidad de decoloración del carbón activado. Además cuenta con las ventajas siguientes:

No produce efluentes agresivos

Posibilita usar como fertilizante el cloruro de potasio que se obtiene como residual y sin la utilización de agentes químicos importados de área no socialista.